



**Universidade de Aveiro** Departamento de Química  
2010

**Teresa Alexandra  
Marques Couto  
Ferreira**

## **DESENVOLVIMENTO DE BIOCOMPÓSITOS COM BASE DAS FIBRAS DE ENGAÇO DE UVA**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Materiais Derivados de Recursos Renováveis, realizada sob a orientação científica do Dr. Dmitry Victorovitch Evtyugin, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

## **o júri**

presidente

**Professor Dr. Carlos De Pascoal Neto**

Professor catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Professor Dr<sup>a</sup>. Luísa Paula G. O. Valente da Cruz Lopes**

Professora adjunta do Departamento de Ambiente da Escola Superior de Tecnologia de Viseu do Instituto Superior Politécnico de Viseu.

**Professor Dr. Dmitry Victorovitch Evtyugin**

Professor associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

## **agradecimentos**

Gostaria de agradecer ao Professor Doutor Dmitry Victorovitch Evtyugin pela ajuda e orientação científica prestada ao longo deste trabalho.

Ao RAIZ, sobretudo ao senhor Sousa pela maneira como nos recebeu e nos ajudou no pré-tratamento e refinação do nosso engaço de uva.

Ao Instituto Politécnico de Viseu e ao Centro Tecnológico dos Estudos Cerâmicos e Vidro em Coimbra (CTECV) pela ajuda prestada na realização dos testes mecânicos e físicos.

À Vera e à Sónia pela ajuda fundamental e preciosa ao longo deste trabalho.

À Ana Margarida e à Lídia pelo carinho, pela ajuda e pelos momentos bem passados ao longo destes anos, nunca vos esquecerei! Obrigada!

A todos os meus amigos que de alguma forma me ajudaram a enfrentar mais uma etapa da minha vida e porque a vida é feita de bons e maus momentos, um muito obrigado do fundo do coração.

À Cátia pela amizade, dedicação, carinho, pelo enorme apoio e pelas palavras certas naqueles momentos mais desanimadores, são tantos anos de conhecimento e partilha que são difíceis de descrever. Obrigada por fazeres parte da minha vida, “maninha”.

À minha família por todo o apoio e compreensão.

Ao Ricardo pela amizade, enorme carinho e apoio. Pela compreensão e ajuda naqueles meus dias menos bons, eu sei que não é fácil. A tua presença tem sido fundamental.

## palavras-chave

Engaço de uva, composição química, celulose, lenhina, hemicelulose, resina, pinho, biocompósitos

## resumo

O sector vitivinícola em Portugal é uma actividade em franca expansão onde os produtos da vinificação de natureza lenhocelulósica surgem como matéria-prima para a obtenção de produtos de maior valor económico. O principal objectivo deste trabalho é a utilização do engaço de uva como uma fonte de novos materiais, desenvolvendo biocompósitos com base em fibras obtidas do engaço utilizando várias resinas sintéticas. A composição química do engaço de uva revelou-nos que o componente polimérico maioritário é a celulose (33,4%), seguindo-se os taninos (21,2%) e os extractáveis em água quente (17,4%). O teor da lenhina foi 15,5%, hemiceluloses insolúveis em água quente de 13,9%, proteínas de 11,7% e é de destacar o teor relativamente baixo de cinzas (3,0%).

Foi realizada uma avaliação do potencial do engaço de uva para aglomerados de fibra obtidos pelo método de formação a seco para diferentes fins. Foram então preparados provetes de engaço e alguns de pinho para uma melhor comparação dos resultados. As resinas utilizadas para a preparação destes biocompósitos foram a resina ureia-formaldeído e fenol-formaldeído. Foram realizados testes mecânicos e físicos, nomeadamente a resistência à flexão, módulo de elasticidade, condutividade térmica e resistência à humidade. Os resultados revelaram-nos que à medida que aumentamos a densidade do provete, bem como a quantidade de resina ureia-formaldeído utilizada, a resistência à flexão e o módulo de elasticidade também aumentam. Os provetes de engaço quando comparados com provetes de pinho de densidade média ( $0,7\text{g/cm}^3$ ) apresentam melhores propriedades mecânicas como a resistência à flexão e elasticidade e também melhor resistência à humidade.

Relativamente à utilização da resina FF nos provetes, a resistência à flexão e o módulo de elasticidade apresentam valores inferiores quando comparados com os provetes com resina UF. Este facto deve-se em grande parte a uma má distribuição da resina. Em relação à resistência à humidade, como era de esperar, os provetes com resina FF são os mais indicados para ambientes com alto teor de humidade.

A resistência à humidade aumentou à medida que aumentamos a densidade e mantivemos a mesma quantidade de resina aplicada, excepto para o provete com a densidade mais alta ( $1\text{ g/cm}^3$ ). Para

este provete a resistência à humidade foi mais baixa, isto porque apenas neste, aumentámos o tempo de prensagem, assim sendo, através deste resultado uma condição que melhora a qualidade dos biocompósitos será aumentar o tempo de prensagem.

Os biocompósitos de engaço de uva são bons isolantes térmicos. O valor de condutividade térmica mantém-se constante à medida que a temperatura aumenta e o seu valor encontra-se dentro dos parâmetros estabelecidos para as madeiras na gama de temperaturas de 40-180°C.

Os resultados obtidos neste trabalho permite-nos concluir que o engaço de uva pode ser utilizado na produção de biocompósitos dando lugar a materiais comparativos ou de maior qualidade que os produzidos a partir da madeira do pinheiro.

## keywords

Grape stalk, chemical composition, cellulose, lignin, hemicelluloses, resins, pine, biocomposites

## abstract

The wine industry in Portugal is a booming business in which the products of vinification of nature emerge as lignocellulosic raw material for obtaining products with higher economic value. The main objective of this work is the use of grape stalks as a source of new materials, developing biocomposites based fibers obtained from the stalk using various synthetic resins. The chemical composition of grape stalks showed us that the majority polymer component is cellulose (33,4%), followed by tannins (21,2%) and the hot water extract (17,4%). The lignin content was 15,5%, insolvent hemicelluloses in hot water was 13,9%, protein 11,7% and is to highlight the low ash content (3,0%).

We performed a face evaluation of the potential of grape stalk fibreboard obtained by the method of training to dry for different purposes. Samples were then prepared from stalk and some pine for a better comparison of results. The resins used for the preparation of these biocomposites were resin urea-formaldehyde and phenol-formaldehyde. Tests were performed mechanical and physical, including flexural strength, elastic modulus, thermal conductivity and moisture resistance. The results showed us that as we increase the density of the sample and the amount of urea-formaldehyde resin used, the flexural strength and elastic modulus increase. Samples with fibrous pulp of stalk when compared with samples with fibrous pulp of pine of medium density ( $0,7\text{g/cm}^3$ ) show better mechanical properties as the flexural strength and elasticity and also better physical properties like the case of moisture resistance.

On the use of resin in the FF samples, the flexural strength and elastic modulus are lower when compared with specimens with UF resin. This is due largely to a poor distribution of the resin. In relation to moisture resistance, as expected, the test pieces with resin FF are the most suitable for environments with high moisture content.

The moisture resistance increased as the density increased and maintained the same amount of resin applied, except for the sample with the highest density ( $1\text{ g/cm}^3$ ). For this sample, the moisture resistance was lower due to the changes done in the pressing process the quality of biocomposites will increase the pressing time.

The biocomposites of grape stalk possess good thermal insulating properties. The value of thermal conductivity remains constant as the temperature increases and its value is within the parameters set for the woods the temperature range of 40-180°C.

The results of this work allow the conclusion that the stalk of grapes can be used in the production of biocomposites giving raise the materials comparative or higher quality than those produced from the pine wood.

## Símbolos e Abreviaturas

b	Largura do provete
DS	Grau de substituição
DP	Grau médio de polimerização
E	Teor de extractáveis
$E_m$	Elasticidade em flexão
$F_m$	Resistência à flexão
$F_{máx}$	Carga de ruptura
FF	Resina Fenol-Formaldeído
G	Unidades do tipo guaiacilo
IC	Índice de cristalinidade
IVV	Instituto do Vinho e da Vinha
L	Teor de lenhina
$l_1$	Comprimento do provete
MF	Resina Melamina-Formaldeído
P	Teor de proteínas
S	Unidades do tipo seringilo
T	Teor de taninos
t	Espessura do provete
UE	União Europeia
UF	Resina Ureia-Formaldeído
W	Teor de humidade
Z	Teor de cinzas
$\Delta L$	Expansão linear
$\Delta W$	Humidificação



# Índice

Símbolos e Abreviaturas .....	xi
Índice de Figuras .....	xvii
Índice de Tabelas .....	xviii
INTRODUÇÃO .....	1
Capítulo I – Revisão Bibliográfica.....	3
1. Sector Vitivinícola .....	3
1.1. Enquadramento Bibliográfico .....	3
1.2. Uva.....	6
1.2.1. Película .....	8
1.2.2. Grainha .....	8
1.2.3. Polpa.....	8
1.3. Bagaço .....	9
1.4. Folhelho .....	9
1.5. Engaço .....	9
1.5.1. Principais Componentes do Engaço .....	12
2. Resinas .....	24
2.1. Resina de Ureia-Formaldeído (UF) .....	26
2.2. Resina de Fenol-Formaldeído (FF) .....	28
2.3. Resina de Melamina-Formaldeído (MF) .....	29
2.4. Taninos .....	31
3. Compósitos .....	32
3.1. Biocompósitos .....	33
3.1.1. Fases de Produção .....	34
Capítulo II – Material e Métodos.....	37
1. Matéria-prima utilizada .....	37
1.1. Análise química do engaço de uva.....	38

1.1.1. Determinação do teor de humidade .....	38
1.1.2. Determinação do teor de cinzas .....	38
1.1.3. Determinação do teor de extractáveis.....	38
1.1.4. Determinação do teor de Proteínas .....	40
1.1.5. Determinação de Taninos .....	40
1.1.6. Determinação do teor de Lenhina Klason .....	41
1.1.7. Determinação do teor de celulose (Kürschner e Höffer) .....	42
1.1.8. Determinação do teor de Hemiceluloses .....	43
1.1.9. Determinação dos açúcares presentes no engaço .....	43
2. Preparação de Biocompósitos.....	44
2.1. Determinação do módulo de elasticidade em flexão e da resistência à flexão	46
2.1.1. Módulo de elasticidade .....	46
2.1.2. Resistência à flexão .....	48
2.2. Determinação da resistência à humidade .....	48
2.3. Determinação da condutividade térmica .....	49
Capítulo III – Resultados e Discussão.....	51
1. Caracterização química do engaço de uva .....	51
2. Caracterização dos provetes de engaço .....	55
2.1. Determinação da resistência à flexão e do módulo de elasticidade ....	56
2.2. Determinação da resistência à humidade .....	61
2.3. Determinação da condutividade térmica .....	66
Capítulo IV – Conclusão.....	69
Bibliografia.....	73
ANEXOS .....	79
A) Determinação das densidades rigorosas de cada provete .....	79
B) Determinação da resistência à flexão e do módulo de elasticidade .....	81

C)	Determinação da resistência à humidade .....	82
D)	Gráficos do módulo de elasticidade para vários provetes em estudo (Realizado no Instituto Politécnico de Viseu) .....	84

## Índice de Figuras

Figura 1: Evolução da produção de vinho em Portugal. [4].....	4
Figura 2: Composição do cacho, da uva e do engaço. ....	6
Figura 3: Estrutura molecular da celulose [19]. ....	12
Figura 4: Ligações de hidrogénio padrão mais prováveis na celulose alomórfica. .....	13
Figura 5: Célula unitária da celulose I (nativa) (A) e celulose II (regenerada) (B) de acordo com o modelo Meyer-Misch [20].....	14
Figura 6: Monossacarídeos constituintes das hemiceluloses [24]. ....	16
Figura 7: Estrutura molecular de uma hemicelulose, 4-o-metilglucuronoxilana (folhosas).....	17
Figura 8: Estrutura molecular de uma hemicelulose, O- acetilgalactoglucomanana (resinosas). ....	18
Figura 9: Estrutura molecular de uma hemicelulose, Arabino-4-O- metilglucuronoxilana (resinosas). ....	19
Figura 10: (A) Estrutura molecular da lenhina de resinosa proposto por Alder e (B) Estrutura molecular da lenhina de folhosas proposto por Nimz [24]. ....	20
Figura 11: Principais unidades aromáticas presentes na lenhina [24]. ....	21
Figura 12: Síntese da resina de ureia-formaldeído [32]. ....	27
Figura 13: Reacção do fenol com o formaldeído (posição orto). ....	28
Figura 14: Reacção de metilolação (hidroximetilação) e consequente condensação para formar resinas adesivas de MF [31]. ....	30
Figura 15: Dispositivo para o ensaio de flexão .....	46
Figura 16: Ilustração do processo de medição da flexão (ensaio realizado no Instituto Politécnico de Viseu) .....	47
Figura 17: Provete obtido através da prensagem a quente. (A) Provete de engaço (100×100×4mm), (B) Provete de pinho (100×50×4mm). ....	55
Figura 18: Condutividade térmica para o provete de engaço de baixa densidade (d=0,3).....	67

## Índice de Tabelas

Tabela 1: Subprodutos do processo de vinificação (Kg/hL) [6]. .....	5
Tabela 2: Tabela de composição nutricional (por 100g de porção edível) [8]. ...	7
Tabela 3: Composição química do engaço (%peso fresco). Adaptado de [11-12]. .....	10
Tabela 4: Composição mineral do engaço da uva [17]. .....	11
Tabela 5: Gama de DP para vários materiais de celulose [19]. .....	15
Tabela 6: Principais hemiceluloses presentes na madeira. ....	17
Tabela 7: Abundância de ligações nas resinosas e nas folhosas. ....	22
Tabela 8: Composição química do engaço de uva (% de matéria seca).....	51
Tabela 9: Composição média dos monossacarídeos presentes no engaço de uva.....	54
Tabela 10: Comparação entre provetes com a mesma densidade mas com percentagem de resina diferente. ....	57
Tabela 11: Comparação entre provetes com a mesma densidade e tipo de resina mas com matéria-prima diferente (engaço e pinho). ....	58
Tabela 12: Comparação entre provetes de engaço de uva com a mesma densidade e diferentes tipos de resinas. ....	59
Tabela 13: Comparação entre provetes com o mesmo tipo de resina mas com densidades diferentes. ....	60
Tabela 14: Comparação entre provetes com a mesma densidade mas com percentagem de resina (ureia-formaldeído) diferente. ....	62
Tabela 15: Comparação entre provetes com a mesma densidade, mesma percentagem e tipo de resina mas com matéria-prima diferente (engaço e pinho). ....	63
Tabela 16: Comparação entre provetes de engaço de uva com a mesma densidade e diferentes tipos de resinas. ....	64
Tabela 17: Comparação entre provetes com o mesmo tipo de resina mas com densidades diferentes. ....	65
Tabela 18: Condutividade térmica para o provete de engaço de baixa densidade (d=0,3). ....	66
Tabela 19: Determinação da densidade correcta de cada placa (100×100×4mm) .....	79

Tabela 20: Densidades rigorosas de cada placa de 100×50×4mm (aproximadamente). .....	80
Tabela 21: Resultados obtidos de resistência à flexão ( $F_m$ ) e de módulo de elasticidade (EM) para os provetes com pasta fibrosa de engaçó e de pinho com dimensões 100×50×4mm. ....	81
Tabela 22: Resultados obtidos para a humidificação ( $\Delta W$ ) dos provetes com pasta fibrosa de engaçó e de pinho com dimensões de 50×50×4mm. ....	82
Tabela 23: Resultados obtidos para a expansão linear ( $\Delta L$ ) dos provetes com pasta fibrosa de engaçó e de pinho com dimensões de 50×50×4mm. ....	83

## INTRODUÇÃO

O sector vitivinícola em Portugal é um dos sectores em forte expansão. O vinho é um produto que tem vindo acompanhar as civilizações desde a antiguidade até aos tempos modernos, transporta consigo um valor sócio-cultural. Está associado à mitologia, à religião, à literatura e constitui uma fonte de mitos e lendas. Há assim uma grande necessidade de desenvolver maneiras de poder contornar o excesso de subprodutos provenientes do processo de vinificação, como é o caso que vamos tratar neste trabalho, o engaço de uva.

Os resíduos agrícolas de natureza lenhocelulósica surgem como matéria-prima para a obtenção de produtos de maior valor económico, tais como: fibras têxteis, ração animal, energia renovável (combustíveis), resinas, filmes, materiais isolantes, pasta de papel, materiais de construção, entre outros [1].

O presente estudo pretende utilizar o engaço de uva como uma fonte de novos materiais, desenvolvendo biocompósitos com base em fibras obtidas a partir deste utilizando várias resinas sintéticas. Este trabalho encontra-se dividido em quatro capítulos.

O capítulo I consiste numa revisão bibliográfica onde se pretende fazer um enquadramento do sector vitivinícola, uma caracterização dos subprodutos do processo de vinificação, uma caracterização química e sumária do engaço de uva e uma descrição dos principais componentes do engaço (celulose, hemicelulose e lenhina). Também é abordado neste capítulo algumas resinas existentes no mercado e as utilizadas maioritariamente na produção de compósitos, por sua vez também é descrito o conceito global de biocompósitos e as fases de produção a nível industrial dos mesmos.

No Capítulo II procede-se a uma descrição dos métodos e técnicas utilizadas na caracterização química do engaço, na produção de biocompósitos e a descrição dos métodos utilizados para os ensaios mecânicos e físicos realizados aos biocompósitos com pasta fibrosa de engaço.

No Capítulo III são apresentados e discutidos os resultados obtidos. Este capítulo encontra-se dividido em 2 partes principais. A primeira parte refere-se

aos resultados referentes ao engaço de uva como matéria-prima, a segunda parte encontram-se os resultados obtidos dos ensaios mecânicos e físicos (módulo de flexão, módulo de elasticidade, resistência à humidade, e condutividade térmica) para os provetes com pasta fibrosa de engaço.

Por último, no capítulo IV são apresentadas as conclusões finais deste trabalho.



## **Capítulo I – Revisão Bibliográfica**

Neste Capítulo será apresentado uma revisão bibliográfica referente ao sector vitivinícola, incluindo uma caracterização dos subprodutos do processo de vinificação com especial atenção para a caracterização química e sumária do engaço de uva bem como uma descrição dos principais componentes do engaço (celulose, hemicelulose e lenhina). Seguidamente será abordado algumas resinas existentes no mercado e as utilizadas maioritariamente na produção de compósitos, para finalizar é descrito o conceito global de biocompósitos e as fases de produção a nível industrial dos mesmos.

### **1. Sector Vitivinícola**

#### **1.1. Enquadramento Bibliográfico**

A partir dos séculos XIII e XIV, a explosão demográfica e o desenvolvimento do comércio, provocaram o crescimento do consumo do vinho. Contudo na última década do século XX, a área de vinha decresceu um milhão de hectares em todo o mundo, e Portugal não ficou imune. Houve um decréscimo desde o ano 1986 até 1996, de 385 mil para 259 mil hectares de vinhedo, conforme elementos disponíveis no *Estudo das necessidades de formação para a fileira vitivinícola*.

Uva é uma das fruteiras mais importantes do mundo, com mais de 60 milhões de toneladas produzidas anualmente, e é cultivada principalmente como *Vitis vinifera* para a produção de vinho, sendo Espanha um dos maiores produtores de vinho [2].

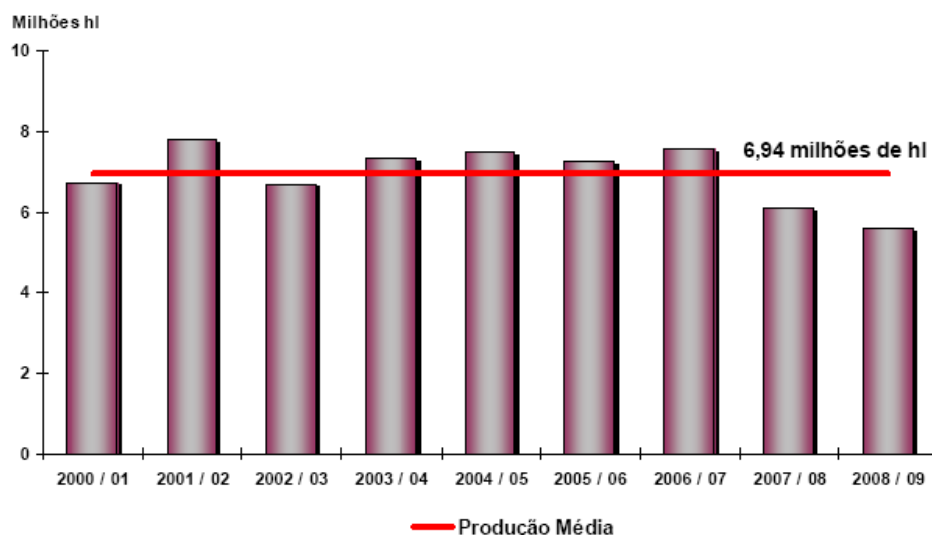
Portugal em 1996 situava-se no sexto lugar em termos de área de vinha e em sétimo em produção de vinho à escala mundial. Os três maiores países produtores de vinho eram a França, Itália e Espanha que correspondiam a um terço das uvas produzidas em todo o mundo. Os três países em conjunto representam 55% do total da produção mundial de vinho.

Estas irregularidades de produções anuais devem-se em grande parte às diferenças climáticas, com ciclos meteorológicos diferentes de ano para ano (geadas, secas, chuvas antes das vindimas, entre outros), mas também à fragilidade da viticultura portuguesa, que se caracteriza pelo cultivo de castas inadequadas em terrenos impróprios para a cultura da vinha e para o envelhecimento dos vinhedos.

A produção média por hectare em Portugal (26,8 hectolitros em 1997) é menos de um terço da de Alemanha (81,4 hl/ha) e menos de metade da registada na Grécia, França e Itália [3].

Cada vez mais há um crescente interesse para a exportação dos vinhos portugueses. Dados recolhidos pelo Instituto da Vinha e do Vinho afirmam que a produção de vinho na campanha de 2009/2010 cresceu 4,3% face à campanha de 2008/2009. Os consumidores europeus têm se mostrado mais exigentes ao longo dos anos, mais selectivos e preocupados com a qualidade.

Segundo estudos realizados recentemente pelo instituto da vinha e do vinho (IVV), o ano de 2008/2009 foi dos anos mais pobres em termos de produção de vinho em Portugal (Figura 1).



**Figura 1:** Evolução da produção de vinho em Portugal. [4]

Fonte: Elaboração própria com base na informação do IVV.

A análise ambiental da indústria de vinho mostra que os principais efluentes do sector são as águas residuais e os resíduos sólidos orgânicos.

Para cumprir as exigências da legislação crescente, como os problemas de águas residuais foram resolvidos com a construção de estações de tratamento de águas residuais para uma indústria ou para um grupo de adegas em países desenvolvidos. Estas instalações tinham um efeito positivo sobre a minimização do impacto ambiental sobre os ecossistemas aquáticos. No entanto, a produção de lamas das estações de tratamento tem aumentado nos últimos anos [5].

O processo de fabrico dos vinhos (vinificação) é longo e complexo e engloba vários subprodutos (Tabela 1) e várias etapas, dentro das quais: recepção da matéria-prima, desengaço, esmagamento, acidificação, fermentação alcoólica, maceração, remoção e prensagem, fermentação maloláctica, clarificação, filtração e engarrafamento. De todas estas etapas a fermentação é a mais importante.

**Tabela 1:** Subprodutos do processo de vinificação (Kg/hL) [6].

	Vinificação	
	Branco	Tinto
Engaço	4	3
Bagaço	17	13,5
Grainha	4	4
Borra (líquida)	6	4,4
Sarro	0,17	0,10

Costa e Belchior (1972)

## 1.2. Uva

A uva é o fruto da videira, que pertence à classe das angiospérmicas e é da família das *Vitaceae*. É uma trepadeira de caule espesso e resistente, verde quando jovem, tornando-se escuro posteriormente. As suas folhas são grandes divididas em lobos com uma leve pilosidade esbranquiçada na sua superfície. As flores são creme-esverdeadas e pequenas. De formato arredondado ou elipsóide, podendo ser branco, verde, amarelo, rosado, vermelho ou azulado de acordo com a variedade. A polpa é aquosa e pode envolver até 4 sementes de coloração escura [7]. Frutifica e amadurece de Outubro a Julho e a sua época de colheita é normalmente entre Agosto e Setembro. É utilizada para a produção de sumo, doce, vinho e passas podendo também ser consumida crua.

Apesar de este fruto ser muito sensível às mais variadas condições do solo e do clima em que se desenvolvem, existem cerca de 10 mil variedades diferentes de uvas, adaptadas aos vários tipos de solos e de clima, o que possibilita o seu cultivo em quase todas as regiões do mundo. Apresentam características próprias possibilitando assim a sua distinção segundo a sua forma e formato do cacho, a coloração, o tamanho, a acidez, o sabor bem como a resistência da casca.

A sua constituição química permite, sem qualquer adição de açúcares, ácidos, enzimas ou outros nutrientes, que estes fermentem. Esta fermentação é realizada por vários tipos de leveduras que consomem os açúcares presentes e os transformam em álcool.



**Figura 2:** Composição do cacho, da uva e do engajo.

A uva é uma fruta altamente energética por ser rica em hidratos de carbono apresentando também pequenas quantidades de vitaminas do complexo B e vitamina C [7]. É uma fruta rica em sais minerais, tais como: cálcio, fósforo, magnésio e potássio como mostra a Tabela 2.

**Tabela 2:** Tabela de composição nutricional (por 100g de porção edível) [8].

	Uva Branca	Uva Preta
Energia (Kcal)	72	77
Água	80,6	78,9
Proteína	0,3	0,3
Lípido	0,5	0,5
Hidratos de Carbono	17,3	18,6
Fibras	0,8	0,9
Caroteno (µg)	0	60
Vitamina B6 (mg)	0,09	0,09
Cálcio (mg)	10	10
Fósforo (mg)	14	11
Magnésio (mg)	8,0	8,0
Potássio (mg)	215	215

mg = miligrama; Porção Edível = diz respeito ao peso do alimento que é consumido depois de rejeitados todos os desperdícios. Fonte: Porto A., Oliveira L. Tabela da Composição de Alimentos. Lisboa: Instituto Nacional de Saúde Dr. Ricardo Jorge. 2006, pág. 70-71

A uva é também rica em compostos antioxidantes devido à presença de antocianinas (principalmente na película da uva) e em compostos anticancerígenos. É um bom alimento capaz de aumentar os níveis de colesterol bom (HDL) evitando a formação de coágulos sanguíneos e o agrupamento de plaquetas.

O cacho de uva é constituído por duas partes distintas mas ao mesmo tempo complementares, os bagos e o engaço (parte lenhosa).

### **1.2.1. Película**

A parte externa da uva é chamada de pele, casca ou película. Ela representa cerca de 7-12% do bago da uva e é nela que se encontram a maior parte das leveduras, bactérias, enzimas, água, aroma primário e material corante.

É na casca onde ocorre o processo de fermentação pois é aqui que existem os fermentos naturais. Estes são microrganismos com capacidade de decomposição, contudo estes microrganismos são benéficos e permitem a transformação do mosto em vinho.

### **1.2.2. Grainha**

As grainhas ou sementes representam 0-6% do bago da uva, encontram-se situadas na parte central da baga e é constituída por água, óleos, celulose, substâncias tânicas e substâncias minerais.

Uma ótima forma de aproveitamento da grainha que depois de bem seca e limpa, proceder-se à extracção do seu óleo devido à sua riqueza em lípidos.

### **1.2.3. Polpa**

A parte interna ou polpa representa 83-91% do bago da uva e é constituída por água, açúcares (frutos, glicose), ácido tartárico, ácidos orgânicos (málico, cítrico), compostos nitrogenados, compostos minerais (calcário, potássio, ferro, fosfatos e sulfato), enzimas, vitaminas, taninos, matéria corante e substâncias aromáticas. Os compostos fenólicos têm um papel importante no aroma e no paladar dos vinhos.

A polpa é o constituinte mais importante do cacho da uva para o processo de vinificação.

### **1.3. Bagaço**

O bagaço é o produto resultante da prensagem das massas vínicas, constituídas pelas partes sólidas das uvas e pelo mosto ou pelo conjunto mosto/vinho que as embebe [6]. É o principal subproduto da vinificação e engloba o engaço e o folhelho. O resíduo da prensagem (bagaço) representa 12 a 15% em peso da matéria-prima inicial e contém restos de açúcar, outros glúcidos, proteínas e, nas grainhas, um teor elevado de lípidos, que enriquecem altamente o bagaço, justificando que o calor de combustão deste produto seja mais elevado que o da madeira, situando-se próximo do da lenhite[6].

A composição química do bagaço varia segundo vários factores como a natureza das castas, o processo de vinificação usado, as condições atmosféricas a que a própria vinha se encontra sujeita entre muitos outros factores.

### **1.4. Folhelho**

O folhelho é a película após a desidratação e separação das grainhas e engaço e constitui cerca de 40 a 50% do peso do bagaço fresco. Pode ser utilizado como adubo (tanto seco, como húmido) ou incorporado em alimentos compostos para animais [9]. Segundo estudos recentes caracterizou-se o folhelho segundo o seu teor de cinzas (7,8%), extractáveis em acetona (5,7%), diclorometano (5,5%) e água (26,4%), proteínas (18,8%), taninos (13,8%), resíduos insolúveis em ácido a 72% (22,4%), celulose Kürscher e Hoffer (20,8%) e hemiceluloses (24,9%) [10], permitindo verificar o seu elevado potencial para aplicações em biocompósitos e aplicações biomédicas.

### **1.5. Engaço**

O engaço de uva é uma madeira da família das angiospérmica (folhosa) pode ser considerado um subproduto agro-alimentar, da Indústria de vinho. O

engajo é a parte lenhosa do cacho da uva, caracterizado por um conjunto de pedúnculos e ramificações secundárias. Apresenta um elevado teor de compostos fenólicos que são caracterizados por uma significativa capacidade antioxidante e como fonte de materiais lenhinocelulósicos, é rico em clorofila, ácidos orgânicos e taninos condensados (Tabela 3).

**Tabela 3:** Composição química do engajo (%peso fresco). Adaptado de [11-12].

<b>Componentes</b>	<b>Percentagem (%)</b>
Água	78-80
Cinzas	~7,6
Celulose	24-38
Hemicelulose	14-15
Lenhina	>30
Ácidos Orgânicos	0,5-1,6
Taninos Condensados	2-7
Minerais	2,0-2,5
Compostos azotados	0,5-1,5

A fracção de engajo presente nos vários tipos de uva varia entre 3 e 6% o que representa uma grande quantidade de resíduos para esta indústria [13].

A extracção de compostos antioxidantes do engajo da uva constitui uma forma de tornar este produto mais valioso, mas é necessário proceder-se ao processo de secagem antes da fase de extracção. O engajo desidrata relativamente rápido após a colheita.

Geralmente o engajo é aproveitado para a produção de adubos ou combustíveis, mas podemos, através da sua natureza lenhocelulósica valorizar este subproduto através da sua transformação em pasta celulósica. Este processo vai minimizar o impacto ambiental e acrescentar um valor económico.

A compostagem dos resíduos da adega é uma alternativa à eliminação dos resíduos tradicionais, e envolve também um compromisso de reduzir a



produção de resíduos [14]. A compostagem é definida como uma decomposição biológica aeróbica e uma estabilização de substratos orgânicos, em condições que permitem o desenvolvimento de temperaturas termofílicas como resultado do calor produzido biologicamente, para obter um produto final que é estável, livre de agentes patogénicos e das sementes da planta, e pode ser benéficamente aplicado no solo [15-16].

O uso da compostagem dos vinhedos é de interesse crescente devido à pobreza geral dos solos, caracterizado pelos baixos níveis de húmus e pela sua exposição à erosão [14]. A tabela seguinte apresenta-nos os principais minerais presentes no engaço da uva que de certa forma ajudam a fertilização dos solos, sobretudo pelos altos níveis de potássio entre outros minerais.

**Tabela 4:** Composição mineral do engaço da uva [17].

<b>Parâmetro</b>	<b>Engaço (g/Kg)</b>
Potássio (K)	32,4
Sódio (Na)	0,56
Cálcio (Ca)	9,31
Magnésio (Mg)	1,70

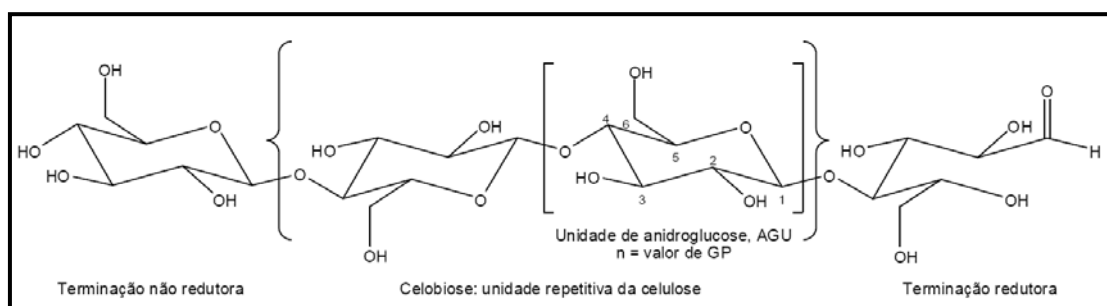
### 1.5.1. Principais Componentes do Engaço

Sendo o engaço um material de natureza lenhocelulósica, os seus componentes mais abundantes são a celulose, a lenhina e as hemiceluloses. Nesta parte do trabalho abordar-se-à cada um destes componentes.

#### 1.5.1.1. Celulose

A celulose é o bio-polímero orgânico mais abundante no planeta, é indispensável como matéria-prima para a confecção de determinado vestuário, papel, papelão e também na habitação. É o principal componente presente na madeira (40-50%), sobretudo na parede celular das fibras, é este constituinte que se pretende que permaneça em elevadas quantidades na pasta celulósica, daí a necessidade de evitar promover a sua degradação. A sua produção anual ronda os  $10^{11}$  e  $10^{12}$  toneladas.

A celulose, de fórmula  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , é um polissacarídeo linear formado por unidades do monossacarídeo  $\beta$ -D-glucopirranose que se ligam entre si através de ligações entre o carbono 1 de um monossacarídeo e carbono 4 de outro monossacarídeo (ligação  $\beta(1-4)$ ).



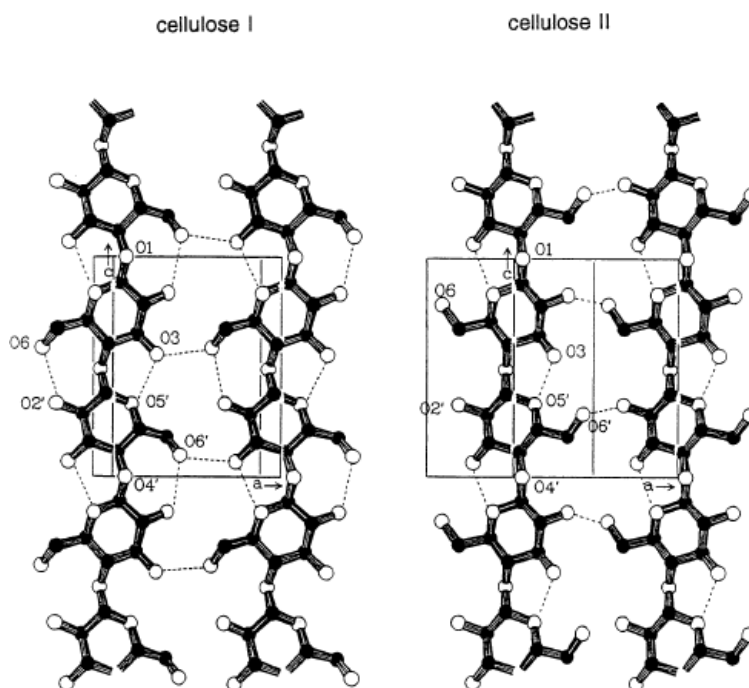
**Figura 3:** Estrutura molecular da celulose [19].

Cada unidade de monossacarídeo  $\beta$ -D-glucose da celobiose (duas moléculas de  $\beta$ -D-glucose unidas por ligação  $\beta(1-4)$  em que se orientam uma em relação à outra através de uma rotação de  $180^\circ$ ) apresenta três grupos

hidroxilos livres, ligados aos carbonos 2, 3 e 6, que podem interagir através de pontes de hidrogénio intramoleculares (entre unidades de glucose da mesma molécula) e intermoleculares (entre unidades de glucose de moléculas adjacentes).

A presença de ligações de hidrogénio intramoleculares é de alta relevância no que diz respeito à conformação da única cadeia. A existência de ligações de hidrogénio entre O-3-H e O-5' e entre O-2-H e O-6' na celulose nativa cristalina pode ser verificado por difracção de raio-X, RMN e por IR. Estas ligações de hidrogénio intramoleculares, representadas esquematicamente na Figura 4 são responsáveis pela rigidez considerável das cadeias de celulose e estabilizadas por uma conformação em dupla hélice da celulose cristalina [19].

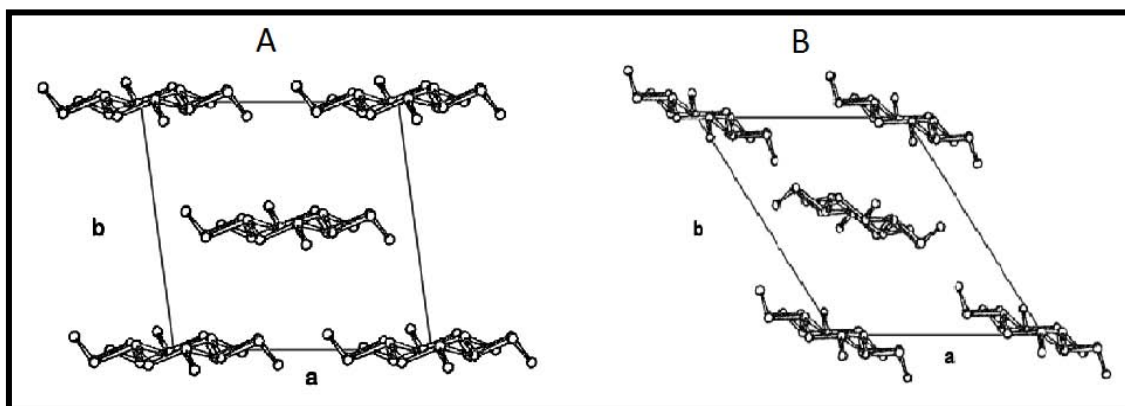
As ligações de hidrogénio intermoleculares entre O-6-H e O-3 são as responsáveis pela formação da fibra vegetal onde as moléculas de celulose se alinham formando as microfibrilas (possuem regiões altamente organizadas), que por sua vez formam as fibrilas e estas ordenam-se para formar as sucessivas paredes celulares da fibra.



**Figura 4:** Ligações de hidrogénio padrão mais prováveis na celulose alomórfica.

(Kroon - Batenburg et al., 1986) [19].

Segundo o modelo de Meyer-Misch [20] (Figura 5) as cadeias de celulose não estão orientadas no mesmo sentido. Para a celulose I as cadeias estão num rearranjo paralelo enquanto que na celulose II num rearranjo anti-paralelo.



**Figura 5:** Célula unitária da celulose I (nativa) (A) e celulose II (regenerada) (B) de acordo com o modelo Meyer-Misch [20].

A celulose nativa é designada em termos cristalográficos por celulose I, obedece ao modelo de unidade cristalina (ou célula unitária) monocíclica, assim denominada pelo facto de possuir os três eixos de comprimentos diferentes e o ângulo definido por dois desses eixos ser diferente de 90°. Possui entre os planos forças de Van der Waals e no mesmo plano pontes de hidrogénio.

A celulose pode adoptar outras estruturas polimórficas além da celulose I. A modificação da célula unitária, é detectável por difracção de raio-X e acontece quando a celulose é sujeita a um tratamento alcalino ou quando a celulose nativa dissolvida em solução é precipitada em água. Obtém-se desta forma a celulose II (regenerada). Existem outras estruturas cristalinas como a celulose III e a celulose IV mas a mais importante do ponto de vista técnico, é de facto a celulose II. Na celulose II existem entre os planos pontes de hidrogénio e é mais termodinamicamente estável que a celulose I. Este tipo de celulose não pode ser encontrada na natureza. Obtém-se por mercerização

(tratamento da celulose I com um alcali forte, tal como 24% de NaOH) e regeneração.

O tamanho molecular da celulose pode ser definido pelo seu grau médio de polimerização (DP). A massa molecular média do produto resulta da DP e da massa molecular da AGU de repetição. Os valores de DP de amostras de celulose são muito diferentes, dependendo da origem e do pré-tratamento. Os valores de DP de vários tipos de celulose nativa e regenerada são apresentados na Tabela 5 [19].

**Tabela 5:** Gama de DP para vários materiais de celulose [19].

<b>Material</b>	<b>Gama de DP</b>
Algodão Nativo	Até 12000
Algodão lavado e branqueado	800 – 1800
Pasta de madeira (celulose solúvel)	600 – 1200
Filamentos e fibras de celulose artificial	250 – 500
Celulose em pó (preparada pela hidrólise parcial e desintegração mecânica)	100 - 200

O grau de cristalinidade da celulose nas madeiras varia entre 63-68%, aumentando para 71-74% depois do cozimento kraft. Este aumento pode ser atribuído à dissolução/degradação de parte da celulose amorfa e ao aumento do nível de organização da celulose para-cristalina durante o processo de co-cristalização parcial dos cristalitos [21].

A forma cristalina da celulose é particularmente resistente a ataques químicos e à degradação. As ligações de hidrogénio entre as moléculas de celulose resultam na alta resistência das fibras de celulose [22].

Segundo dados da literatura [22], engaço da uva é constituído por cerca de 24–38% de celulose.

### 1.5.1.2. Hemiceluloses

As hemiceluloses são polissacarídeos não celulósicos de baixa massa molecular, existentes na madeira, diferem da celulose por serem constituídas por vários tipos de unidades de açúcares. Encontram-se predominantemente na parede primária e secundária embora possa também existir uma pequena quantidade na lamela média da madeira. O seu grau de polimerização é relativamente baixo, sendo de 100 – 200 para as folhosas e apenas 70–130 para as resinosas. A estrutura das hemiceluloses é ramificada e de cadeia mais curta que a celulose e a sua natureza e abundância diferem consoante o tipo de madeiras. Devido às suas ramificações, a energia de ligação diminui bem como a sua cristalinidade, tornando assim a hemicelulose mais facilmente hidrolisada relativamente à celulose.

Nos últimos anos, a bio-conversão de hemiceluloses tem recebido muita atenção devido às suas aplicações práticas em vários processos agro-industriais, tais como a conversão eficiente da biomassa hemicelulósica para combustíveis e produtos químicos, a deslinhificação da polpa de papel, o reforço de digestibilidade de matérias-primas de origem animal, a clarificação de sucos, e a melhoria na consistência de cerveja [23].

As hemiceluloses são constituídas por várias unidades de diferentes açúcares (monossacarídeos) (Tabela 6), que formam polímeros de cadeia mais curta e ramificada ao contrário da celulose.

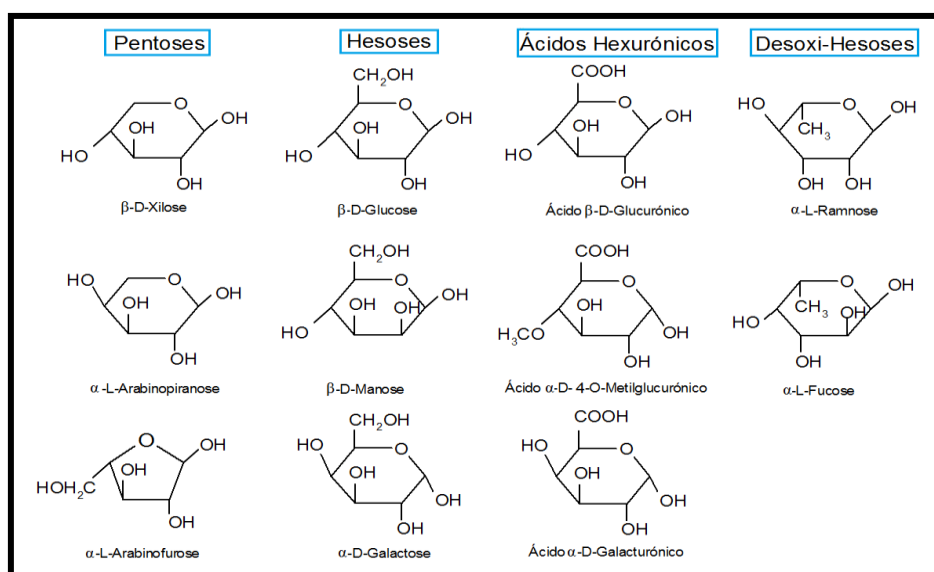


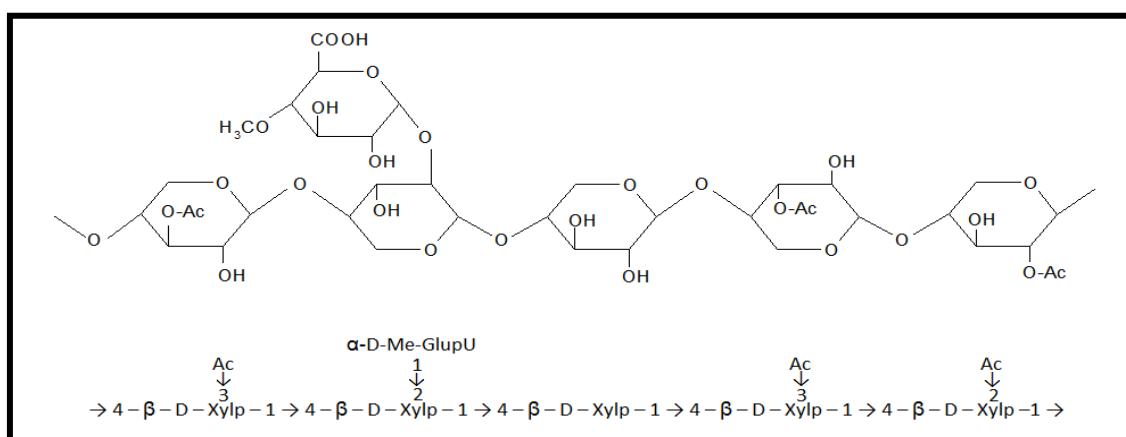
Figura 6: Monossacarídeos constituintes das hemiceluloses [24].

Na Tabela 6 encontram-se as principais hemiceluloses presentes nas madeiras de resinosas e nas madeiras de folhosas.

**Tabela 6:** Principais hemiceluloses presentes na madeira.

	RESINOSAS (%)	FOLHOSAS(%)
4-O-Metilglucuronoxilana	< 5	20 – 30
Arabinometilglucuronoxilana	5 – 15	Vestígios
Glucomanana	Vestígios	1 – 5
Galactoglucomanana	15 – 25	60 – 70
Arabinogalactana	< 1	< 1
Outras galactanas	0.1– 1	0.1 – 1
Pectinas	1 – 5	1 – 5

Na madeira de folhosas, a hemicelulose predominante são as glucuronoxilanas, mais precisamente o O-acetil-4-O-metilglucurono- $\beta$ -D-xilana, (Figura 7), que representa entre 20 a 35 %.

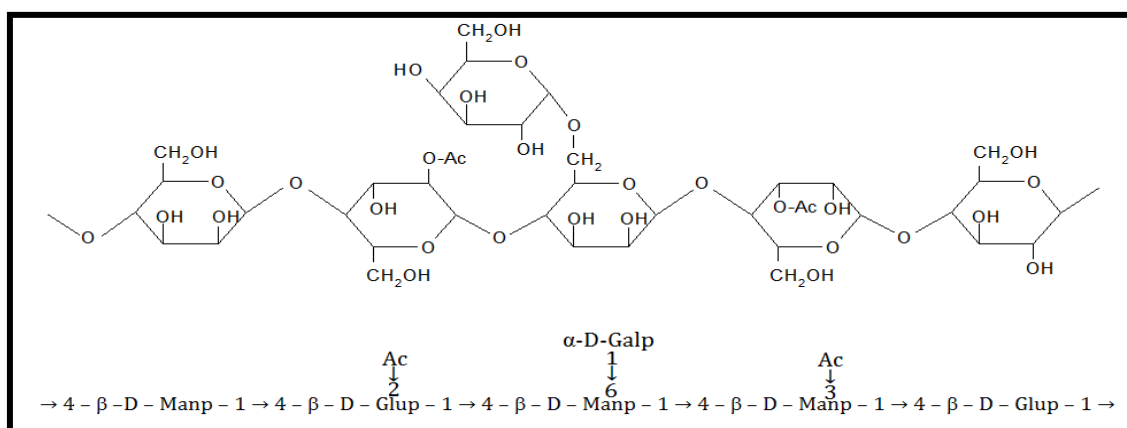


**Figura 7:** Estrutura molecular de uma hemicelulose, 4-o-metilglucuronoxilana (folhosas).

A cadeia principal é constituída por unidades de D-xilopiranoses unidas por ligações glicosídicas  $\beta(1\rightarrow4)$  e apresenta um elevado grau de substituição

lateral nos grupos OH em C-2 e C-3 por grupos acetilo. Em C-2 também podem ocorrer ligações  $\alpha(1\rightarrow2)$  com o ácido 4-O-metil- $\alpha$ -D-glucurónico, embora seja menos frequente que a  $\beta(1\rightarrow4)$ . No terminal redutor das xilanas existe uma unidade de xilose, este terminal é determinante na estabilidade das xilanas.

Na madeira de resinosas, a hemicelulose mais abundante é o O-acetilgalactoglucomanana (Figura 8) que representa cerca de 20%.



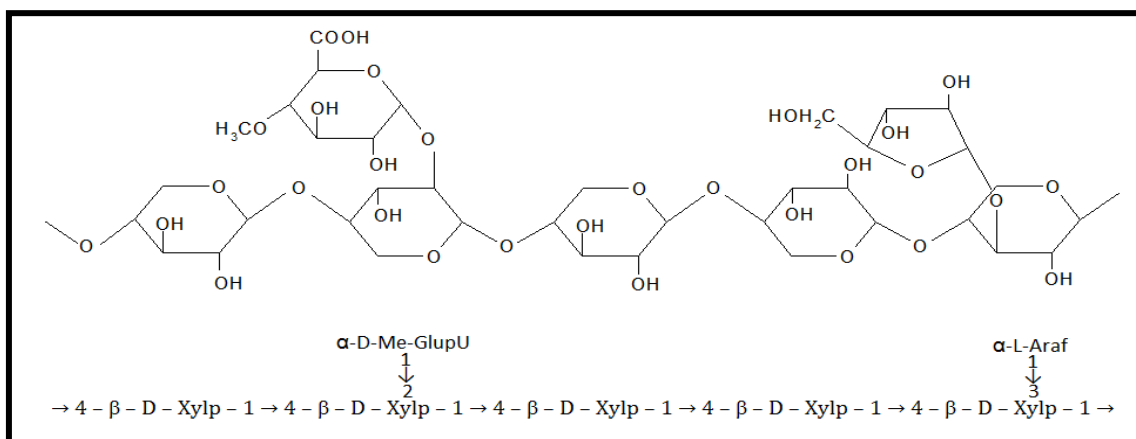
**Figura 8:** Estrutura molecular de uma hemicelulose, O-acetilgalactoglucomanana (resinosas).

É também um polímero ramificado, cuja cadeia principal é constituída por unidades de  $\beta$ -D-glucopirranose e por  $\beta$ -D-manopirranose unidas por ligações glicosídicas  $\beta(1\rightarrow4)$  e substituída em C-6 por unidades de  $\alpha$ -D-galactopirranose.

Nas resinosas, a proporção entre as unidades de manose e glucose situa-se em torno de 3:1 e a proporção de unidades de galactose, conectadas por ligações  $\alpha(1\rightarrow6)$  no esqueleto de glucomanana, difere entre as mananas isoladas por extracção alcalina [25].

Para além da galactoglucomanana podemos também encontrar nas resinosas outra hemicelulose, a arabino-4-O-metilglucuronoxilana (Figura 9) que representa 10-14%. A cadeia principal é constituída por unidades de xilopirranose unida por ligações  $\beta(1\rightarrow4)$ . Ocorre substituição em C-2 pelo ácido  $\alpha$ -D-Metil-Glucurónico ( $\alpha$ -D-Me-GlupU) e em C-3 pelo  $\alpha$ -L-Arabinofuranose ( $\alpha$ -L-Araf) através de das ligações  $\alpha(1\rightarrow2)$  e  $\alpha(1\rightarrow3)$  respectivamente.





**Figura 9:** Estrutura molecular de uma hemicelulose, Arabino-4-O-metilglucuronoxilana (resinosas).

As xilanas das resinosas diferem das de folhosas pela ausência de grupos acetila e pela presença de unidades de arabinofuranose conectadas ao esqueleto de xilanas pela ligação glicosídica  $\alpha(1\rightarrow3)$  [25].

As hemiceluloses apresentam uma estrutura muito semelhante à celulose mas em termos de reactividade existem grandes diferenças. Enquanto a celulose forma regiões amorfas e cristalinas, as hemiceluloses só formam regiões amorfas, fazendo com que a maioria dos agentes químicos atinjam mais facilmente as hemiceluloses por estas não possuírem regiões cristalinas.

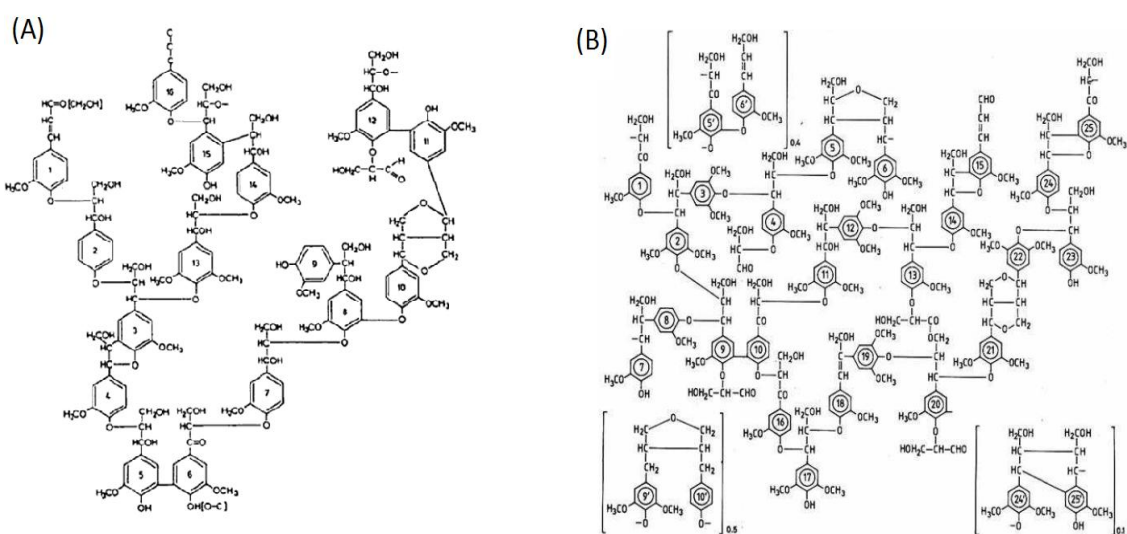
As diferenças entre as reactividades da celulose e das hemiceluloses são importantes porque nelas se apoiam grande parte das técnicas utilizadas para modificar as propriedades da pasta celulósica e, portanto, do papel, assim como os princípios da manufactura de pastas para dissolução, onde é desejada uma remoção selectiva das hemiceluloses [25].

Os valores encontrados na literatura [12] para as hemiceluloses presentes no engaço da uva são entre 14-15%. Segundo dados recolhidos [1] verificou-se que os monossacarídeos maioritários constituintes das hemiceluloses, são a glucose, a xilose, seguindo-se a arabinose e a galactose.

### 1.5.1.3. Lenhina

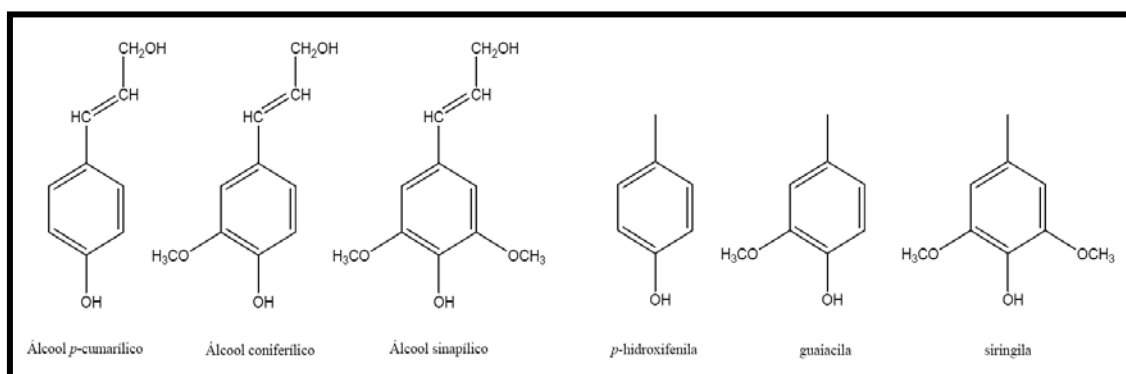
A lenhina é segundo polímero orgânico natural mais abundante a seguir à celulose. É um heteropolímero aromático com uma estrutura tridimensional irregular, possui uma estrutura macromolecular reticulada constituída por unidades derivadas do fenilpropano com diferentes padrões de substituição e unidas por vários tipos de ligações. Ocorre essencialmente nas paredes celulares das plantas superiores e confere firmeza e rigidez à estrutura fibrosa no tecido vegetal. É um material hidrofóbico.

Ao longo dos tempos, vários investigadores tentaram encontrar a estrutura mais correcta para representar a estrutura molecular da lenhina, uma vez que é algo complexa e discutível. Desde o modelo proposto para a madeira de resinosas por Freudenberg, mais tarde modificado por Alder (1977) e depois Sakakibara (1980). Todos estes modelos possuem algumas falhas pois representam apenas uma fracção de unidades de uma macromolécula que no seu estado nativo possuía muito mais unidades. Foi Glasser e Glasser que em 1974 desenvolveu o maior modelo estrutural para as lenhinas de resinosas através de uma simulação em computador. Quanto às lenhinas de folhosas foi Larsson e Miksche (1971) e mais tarde Nimz (1974). Na Figura 10 apenas um exemplo de um modelo de estrutura molecular da lenhina, que foi proposto por Alder para a lenhina de resinosa e outra por Nimz para a lenhina de folhosas.



**Figura 10:** (A) Estrutura molecular da lenhina de resinosa proposto por Alder e (B) Estrutura molecular da lenhina de folhosas proposto por Nimz [24].

Os precursores da lenhina que se encontram representados na Figura 11, permitem-nos compreender melhor a sua natureza aromática e a sua estrutura heterogénea na parede celular bem como os tipos de ligações e grupos funcionais.



**Figura 11:** Principais unidades aromáticas presentes na lenhina [24].

O álcool *p*-cumarílico, coniferílico e o sinapílico diferem apenas entre si no número de grupos metoxilo substituintes. A biossíntese da lenhina envolve a desidrogenação oxidativa destes precursores e o seu acoplamento radicalar. A grande variedade de ligações entre os três álcoois é justificada devido ao elevado número de estruturas de ressonância.

As lenhinas diferem, na composição, de um a espécie vegetal para a outra, dependendo se os núcleos aromáticos presentes são do tipo guaiacila (G) ou de ambos os tipos, guaiacila e siringila (G-S). Algumas lenhinas também apresentam núcleos aromáticos do tipo *p*-hidroxifenila (H). No entanto, todos os tipos de lenhina conhecidos podem ser agrupados em duas classes principais: lenhinas guaiacila (G) e lenhinas guaiacila-siringila (G-S). No primeiro grupo estão incluídas a maioria das lenhinas de madeiras moles (gimnospérmicas ou coníferas), enquanto que todas as lenhinas de madeiras duras (angiospérmicas ou folhosas e dicotiledóneas), e também as gramíneas (monocotiledóneas e angiospérmicas), ao qual incluímos o bagaço de cana, pertencem ao segundo grupo. As lenhinas guaiacila são as que têm um grupo metoxi na posição do C3, enquanto as lenhinas siringilas têm um grupo metoxi em ambas as posições do C3 e do C5. Como consequência desta diferença química, as

lenhinas de madeira duras são menos condensadas e mais susceptíveis à conversão química e biológica que as lenhinas de coníferas [26].

As ligações possíveis entre unidades de fenilpropano e os grupos funcionais, bem como a sua abundância relativa na lenhina na madeira de resinosas e de folhosas estão representados na Tabela 7.

**Tabela 7:** Abundância de ligações nas resinosas e nas folhosas.

<b>Tipos de Ligação</b>	<b>Resinosa</b>	<b>Folhosa</b>
$\beta$ -O-4	43 – 50	50 – 65
$\beta$ -5 + $\alpha$ -O-4	9 – 12	4 – 6
$\alpha$ -O-4	6 – 8	4 – 8
$\beta$ - $\beta$	2 – 4	3 – 7
5-5'	10 – 25	4 – 10
4-O-5'	4	6 – 7
$\beta$ -1	3 – 7	5 – 7

Desta tabela podemos concluir que a lenhina de folhosas comparativamente à lenhina de resinosas apresenta maior abundância de  $\beta$ -O-4, logo há mais unidades de seringilpropano envolvidas em ligações  $\beta$ -O-4 do que unidades de guaiacilpropano o que significa que o grupo fenólico eterificado é mais frequente em unidades de seringilpropano do que em unidades guaiacilpropano. No entanto a lenhina de resinosas contém maior frequência de ligações carbono-carbono e menor frequência de ligações éter relativamente à lenhina de folhosas, uma vez que a lenhina de resinosas possui maioritariamente unidades do tipo guaiacilpropano cuja posição 5 do anel aromático destas unidade se encontra livre, permitindo mais um local de ligação carbono-carbono relativamente às unidades de seringilo.

Uma outra característica importante que diferencia as lenhinas resinosas das lenhinas folhosas é o facto de a percentagem de estruturas condensadas como as ligações 5-5' serem superiores nas lenhinas de resinosas.

A percentagem de lenhina presente no engaço da uva, encontrado na literatura [12] é de valores acima dos 30%.

#### **1.5.1.4. Compostos Minoritários**

Outros componentes existentes no engaço são os extractáveis. Embora sejam encontrados na madeira em quantidades muito baixas, podem conferir características particulares à madeira sob o ponto de vista da produção de papel. A sua abundância e composição varia significativamente entre espécies e pode ser utilizado para classificação taxonómica baseada na composição química, apesar de diferentes partes de uma mesma árvore poderem apresentar algumas diferenças, e ocorrerem variações decorrentes do armazenamento e secagem da madeira.

Os extractáveis localizam-se fundamentalmente nos canais resínicos das resinosas e células de parênquima radial na madeira de resinosas e folhosas. A madeira do cerne é particularmente rica em extractáveis, principalmente compostos fenólicos. Dentro dos extractáveis também existem outras duas grandes famílias para além dos compostos fenólicos, são eles, os extractáveis neutros onde estão incluídos os terpenos, esteróis, álcoois, etc e por outro lado temos os ácidos gordos.

## 2. Resinas

As resinas sintéticas resultam de compostos orgânicos sintéticos produzidos por polimerização, co-polimerização ou por um polímero termofixo. São uma mistura de pelo menos dois componentes, a resina e um agente endurecedor. Esta mistura aumenta a viscosidade e, após o endurecimento quando atinge o estado sólido, o resultado é um plástico durável, que não derrete. As resinas sintéticas são também usadas como adesivos. Os adesivos sintéticos são criados para atender a determinadas necessidades específicas da madeira.

Este tipo de resinas podem ser comparadas às resinas naturais devido às suas propriedades físicas, contudo as resinas sintéticas possuem uma maior resistência à humidade, dureza, flexibilidade, resistência às mudanças químicas e são mais uniformes que as resinas naturais.

As resinas sintéticas podem ser de natureza:

- Termofixa ou termoendurecível (polímeros reticulados)
  - Ureia–Formaldeído
  - Fenol–Formaldeído
  - Melamina–Formaldeído
  - Resorcinal–Formaldeído
  - Isocianatos/Poliuretanos
  - Resinas epóxido
- Termoplástica (polímeros lineares)
  - Poli(acetato de vinilo)

As resinas termofixas, são solventes que para alcançar o seu estado sólido, a polimerização química ocorre dentro da ligação estrutural, quando sob aquecimento, sofre modificações químicas e físicas irreversíveis, tornando a resina rígida e insolúvel pela reacção de policondensação. O adesivo termofixo e a madeira transportam água, e esta deve ser evaporada e absorvida pela madeira para que o adesivo tenha uma cura completa.

As resinas termoplásticas podem ser produzidas por policondensação ou por poliadição. São adesivos sem solvente, amolecidos pela aplicação de calor antes da ligação. Podem ser reaquecidos e reenformados em novas formas

sem que as suas propriedades sejam alteradas significativamente. São utilizados para o acondicionamento a alta velocidade, na rotulagem e na encadernação.

As resinas que iremos abordar neste trabalho serão resinas de natureza temofixa, nomeadamente:

- Resinas de ureia-formaldeído (UF)
- Resinas de fenol-formaldeído (FF)
- Resinas de melamina-formaldeído (MF)

A melamina-formaldeído, a ureia-formaldeído, o fenol-formaldeído e diversas outras resinas com diferentes usos industriais estão focadas na ciência e na tecnologia, especialmente em têxteis, papel, pasta de madeira, tintas e vernizes [28]. As resinas de ureia-formaldeído (UF) e melamina-formaldeído (MF) são usadas numa vasta gama de artigos para o lar [29].

Na selecção do adesivo são considerados alguns factores que tem em conta as características dos materiais a serem unidos, como a humidade, tempo de colagem, propriedades mecânicas e durabilidade solicitadas aos produtos finais, aliados ao seu custo [30].

## **2.1. Resina de Ureia-Formaldeído (UF)**

As resinas de ureia-formaldeído (UF) são as mais importantes e as mais usadas. São o produto da condensação polimérica da reacção do formaldeído com a ureia [31].

No mundo são produzidas por ano cerca de 6000 milhões de toneladas de resina de ureia-formaldeído, sendo em Portugal produzidas cerca de 200 mil toneladas. A quase totalidade da produção nacional é consumida na fabricação de painéis de madeira [32]. Pode-se afirmar que cerca de 80% destas resinas produzidas em Portugal, são produzidas na Bresfor na Gafanha da Nazaré, na Cires em Estarreja e na EuroResinas em Sines.

As vantagens da utilização das resinas de UF é a dureza, a boa capacidade de adesão aos produtos lenhocelulósicos, o facto de possuírem uma boa coesão interna, ausência de cor após o endurecimento, facilidade de manuseamento e de aplicação, suportam temperaturas até os 120 °C, e são excelentes isolantes eléctricos e de baixo preço. Relativamente às suas limitações, as resinas de UF libertam formaldeído para a atmosfera, este facto leva a um controlo mais rigoroso destas emissões, devido a restrições ambientais impostas por novas normas europeias uma vez que o uso desta resina é prejudicial para a saúde, e apresentam uma baixa durabilidade, sobretudo em ambientes húmidos.

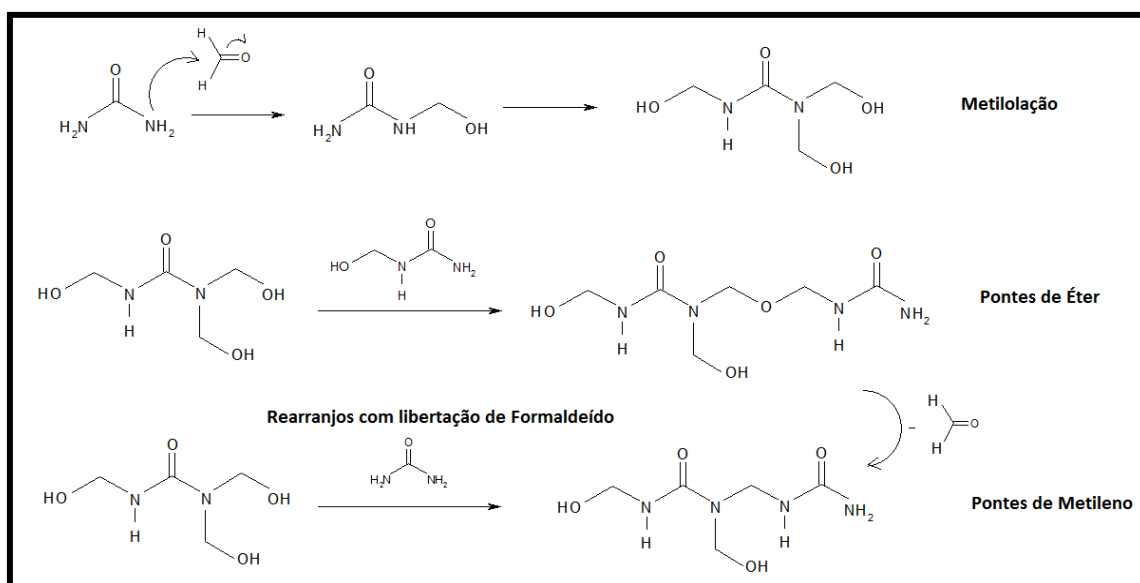
Como o formaldeído mostrou ser uma substância que pode causar cancro e efeitos irreversíveis na saúde. A produção de resinas de UF de baixo teor de formaldeído atraiu muito interesse durante o ano passado, mas toda a investigação centra-se na solução de processo de polimerização de condensação para sintetizar a UF [33].

A reacção entre a ureia e o formaldeído é um pouco complexa. A combinação destes dois compostos químicos resulta em polímeros lineares e ramificados. A reacção de síntese das resinas de UF é dividida em dois estágios, o primeiro estágio é a reacção de adição e o segundo estágio a reacção de condensação. A etapa de adição é realizada em meio neutro ou ligeiramente alcalino. A ureia reage com o formaldeído formando derivados do metilol (monometilolureia, dimetilolureia, trimetilolureia e tetrametilolureia (não com tanta frequência)). Na etapa de condensação, o sistema é acidificado para



se conseguir a condensação das metilolureias por via das reacções entre os seus grupos metilol e as suas amidas primárias e secundárias. O crescimento das macromoléculas é obtido através da formação de pontes éter ( $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ ) ou pontes metileno ( $\text{-CH}_2\text{-}$ ) [32].

A Figura 12 representa um esquema simplificado da síntese da resina de UF.



**Figura 12:** Síntese da resina de ureia-formaldeído [32].

É muito importante na produção comercial de resinas de UF serem capazes de controlar o tamanho das moléculas pela reacção de condensação, uma vez que suas propriedades mudam continuamente à medida que crescem[31].

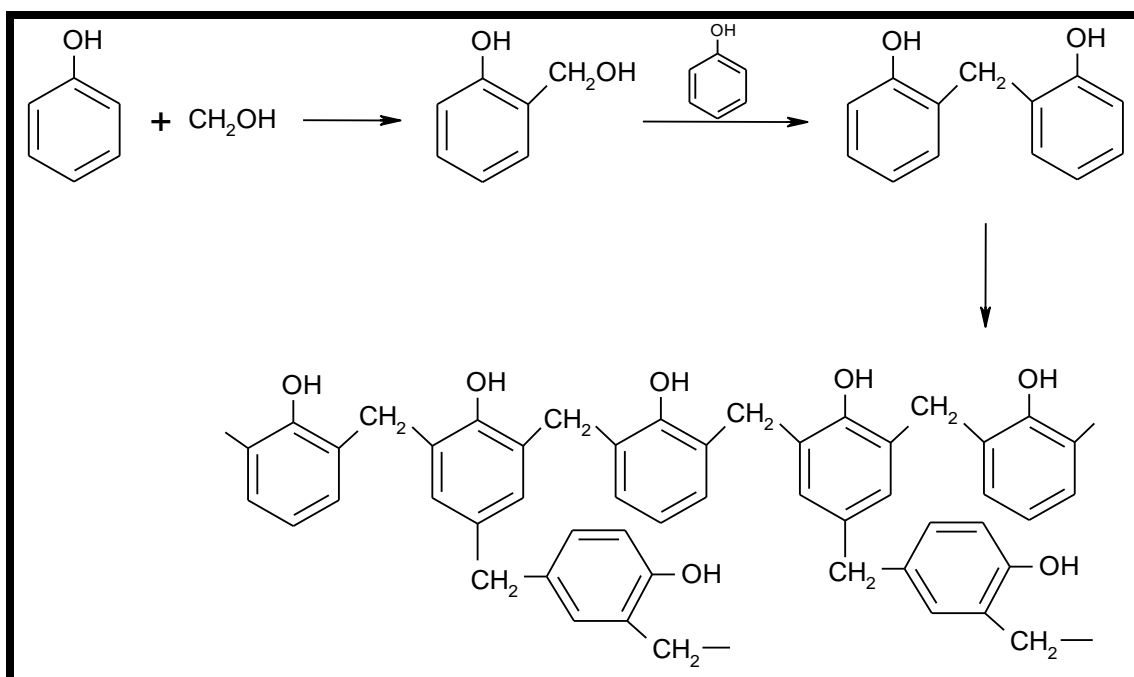
Os parâmetros mais importantes na síntese da resina UF são [32]:

- Pureza das matérias-primas: i.e. formaldeído e ureia;
- Razão molar F/U;
- Processo de preparação: i.e. programa de pH, programa de temperaturas, tipo e quantidades da catálise alcalina e ácida, sequência da adição das diferentes matérias-primas e duração dos passos do processo de preparação.

## 2.2. Resina de Fenol-Formaldeído (FF)

As resinas fenólicas apresentam uma coloração vermelho escuro e foram as primeiras resinas sintéticas desenvolvidas comercialmente. São provenientes da reacção de policondensação do fenol com o formaldeído. O fenol pode reagir tanto na posição orto como na posição para, permitindo assim a existência de numerosos isómeros posicionais.

Inicialmente o fenol condensa com o formaldeído na presença de qualquer ácido ou alquilo para formar o fenol metilol ou o álcool fenólico, e em seguida o fenol dimetilol (Figura 13). O ataque inicial pode ser feito nas posições 2, 4 e 6. A segunda fase envolve a reacção dos grupos metilol com outros grupos disponíveis de fenol ou fenol metilol, levando primeiro à formação de um polímero linear e em seguida à formação de uma cura forte, estrutura altamente ramificada [31].



**Figura 13:** Reacção do fenol com o formaldeído (posição orto).

As resinas de fenol-formaldeído (FF) fornecem alta resistência mecânica e são extremamente resistentes à humidade, o que impede a eliminação e

fornece uma estabilidade excelente de temperatura e uma baixa viscosidade inicial. Isto é, em parte, devido à natureza mais flexível das resinas fenólicas. No entanto as resinas de FF, podem ser um produto muito caro devido ao preço do fenol [34]. Uma vez que o fenol é um derivado do petróleo a sua obtenção torna-se muito mais complicada. Para minimizar este problema, foram realizadas investigações destinadas ao uso de produtos naturais e económicos como substitutos para as resinas de FF. Estes materiais contêm lenhina kraft, licor negro, lenhinosulfonatos ou lenhina organossolvida.

Este tipo de resinas é usado principalmente no uso exterior como ligantes em contraplacados de madeira macia, aglomerados de fibras e na colagem de materiais de isolamento, na moldagem de peças eléctricas e automóveis. A polimerização desta resina ocorre a temperaturas elevadas, na faixa dos 130 a 150°C.

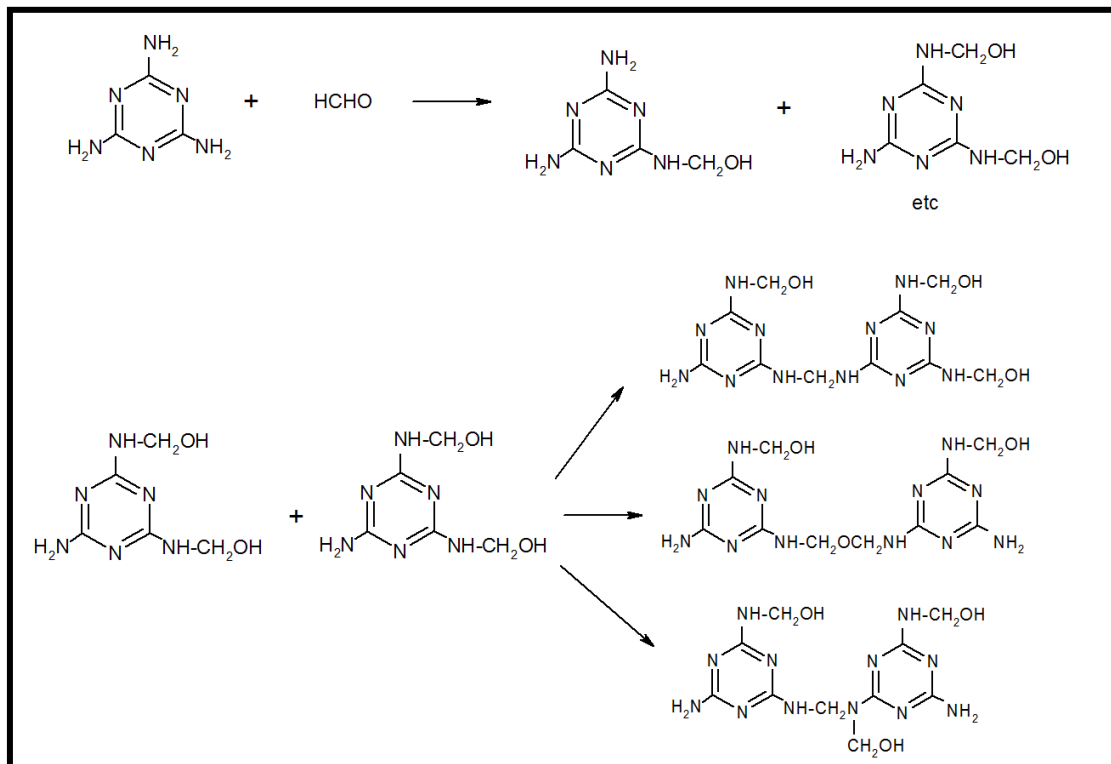
### **2.3. Resina de Melamina-Formaldeído (MF)**

As resinas de melamina-formaldeído (MF) e melamina-ureia-formaldeído (MUF) estão entre os adesivos mais usados para painéis de madeira exterior e semi-exterior e para a preparação e colagem de papéis laminados a altas e baixas pressões e sobreposições [31].

Estas resinas apresentam uma coloração branca leitosa, e as suas aplicações são semelhantes às resinas de UF mas apresentam algumas vantagens em relação a estas. São excelentes resinas resistentes à água e ao tempo. Para além destas características, são usados na impregnação de folhas de papel na produção de auto-adesivos e na impregnação de plásticos, apresentam uma alta resistência mecânica, uma elevada dureza, um bom isolamento eléctrico, e também são resistentes contra produtos químicos e temperatura. Nas resinas de melamina-formaldeído, a polimerização ocorre a temperaturas elevadas, entre os 120-150°C.

A reacção típica das resinas de MF é a reacção de policondensação. A reacção de condensação da melamina com o formaldeído é semelhante à reacção de condensação da reacção fenol-formaldeído mas diferente da

reacção do formaldeído com a ureia. Com a ureia, o primeiro ataque do formaldeído ao grupo amino da melamina, forma compostos metilol. Contudo, a adição de formaldeído à melamina ocorre mais facilmente e completamente que a adição de ureia. O grupo amino na melamina aceita facilmente até duas moléculas de formaldeído [31]. Seis moléculas de formaldeído são atacadas pelas moléculas de melamina. Em seguida, a etapa de metilolação, leva a uma série de compostos metilol com dois a seis grupos metilol. Como a melamina é menos solúvel em água que a ureia, a fase hidrófila procede-se mais rapidamente com a formação de resinas de MF. Portanto, os intermediários hidrofóbicos da condensação do MF aparecem mais cedo na reacção. Outra importante diferença é que a condensação do MF origina resinas, e a sua cura, pode ocorrer não apenas na condição ácida, mas também na condição neutra ou mesmo em condições ligeiramente alcalinas [31]. Na figura seguinte encontra-se representado o esquema da reacção de metilolação e consequente condensação para formar as resinas de MF.



**Figura 14:** Reacção de metilolação (hidroximetilação) e consequente condensação para formar resinas adesivas de MF [31].

No processo de fabricação do pré-condensado de melamina-formaldeído, o pH situa-se em torno de 9, com a finalidade de não acelerar demasiadamente a reacção de condensação. Porém, a cura final ocorre no meio ácido, com a utilização dos mesmos catalisadores da ureia formaldeído. A temperatura de cura é na faixa de 65 a 130°C, sendo que na temperatura de 130°C, não é necessário o uso de catalisador [35].

As resinas de melamina-formaldeído são relativamente caras, e para melhorar a estabilidade dimensional dos painéis com menos custo de produção, adiciona-se até 40% de ureia e obtém-se assim uma resina composta de melamina-ureia-formaldeído. Esta resina continua a ser da mesma maneira funcional mas consegue reduzir os custos de produção.

## **2.4. Taninos**

A substituição do fenol por algum composto químico oriundo de recursos renováveis para produção de adesivos, como, por exemplo, os taninos, é economicamente interessante, pois o custo dos adesivos fenólicos vem aumentando desde o início de 1994 [36].

Os taninos são ingredientes importantes no processo de fabrico de curtumes. A casca da madeira de carvalhos é tradicionalmente a principal fonte de taninos para esta indústria, apesar de actualmente serem utilizados também compostos inorgânicos. Podem também ser obtidos das cascas de coníferas e das árvores de folha caduca.

Uma das limitações na utilização de adesivos à base de taninos é a sua alta viscosidade na formação do adesivo, além de sua alta reactividade com o agente ligante durante a polimerização.

### 3. Compósitos

Foi em meados do século XX que os materiais compósitos começaram a ter uma importância notória e desde então a indústria tem tentado tirar o maior proveito deste tipo de materiais.

Um material compósito pode ser definido como a junção de dois ou mais materiais quimicamente diferentes, e não solúveis entre si de modo a formar um material com uma performance superior e com propriedades completamente diferentes dos seus constituintes individuais. Um dos materiais consiste numa fase de reforço normalmente de natureza fibrosa, é um material duro e forte incorporado numa matriz de fase contínua, esta fase realça as propriedades mecânicas, electromagnéticas e químicas do material compósito como um todo. A matriz (por exemplo, uma resina) confere estrutura ao material compósito, preenchendo os espaços vazios no reforço e mantendo-o na sua posição. Os componentes do compósito não se dissolvem um no outro, eles apenas agem em conjunto.

O material resultante é um arranjo de fibras, contínuas ou não, de um material resistente (reforço) que são impregnados em uma matriz de resistência mecânica inferior as fibras [37].

O interesse dos materiais compósitos está ligado a dois factores: económico e performance. O factor económico vem do facto do material compósito ser muito mais leve que os materiais metálicos, o que implica numa economia de combustível e consequentemente, num aumento de carga útil (aeronáutica e aeroespacial). A redução na massa total do produto pode chegar a 30 % ou mais, em função da aplicação dada ao material compósito. O custo de fabrico de algumas peças em material compósito pode ser também sensivelmente menor se comparado com os materiais metálicos. O factor performance está ligado a procura por um melhor desempenho de componentes estruturais, sobretudo no que diz respeito às características mecânicas (resistência a ruptura, resistência a ambientes agressivos, etc). O carácter anisotrópico dos materiais compósitos é o factor primordial para a obtenção das propriedades mecânicas requeridas pelo componente. A leveza juntamente com as excelentes características mecânicas faz com que os

materiais compósitos sejam cada vez mais utilizados dentro de actividades desportivas [37].

Os compósitos podem ser caracterizados através de: termogravimetria (TGA), varrimento, ensaios de tracção, análises dinâmico-mecânicas (DMA), microscopia electrónica (ME) e testes de absorção de água.

Microscopicamente, as fibras vegetais podem ser vistas como miniaturas de compósitos, constituídos por milhões de microfibrilas dispostas em lamelas dentro da parede celular. Eles são em grande parte compostos por três classes principais de polímeros na parede celular: celulose, lenhina e polissacarídeos da matriz, este último inclui tanto pectinas como hemiceluloses. Estes são frequentemente combinados com componentes não-estruturais da parede celular, tais como ceras, sais inorgânicos e substâncias nitrogenados, amplamente referidos como extractivos. Em geral, as fibras com maior teor de celulose, maior grau de polimerização e menor ângulo nas microfibrilas apresentam maior resistência à ruptura. A selecção das fibras que são adequadas para um biocompósito é determinada pelo grau de rigidez e resistência à tracção requerida na final produto [38].

### **3.1. Biocompósitos**

Um biocompósito é todo e qualquer compósito biodegradável, proveniente normalmente de fontes renováveis.

Os biocompósitos têm uma ou mais fases derivadas de origem biológica, por exemplo, as fibras vegetais a partir de culturas como algodão, linho ou cânhamo, ou de madeira reciclada, papel reciclado, derivados de processamento de colheita ou fibras de celulose regenerada, como viscose seda. A fase matriz dentro de um biocompósito pode muitas vezes tomar a forma de um polímero natural, possivelmente derivado de óleos vegetais ou amidos. No entanto, é mais comum, os polímeros sintéticos de derivados fósseis (por exemplo, termoplásticos "virgem" ou reciclados) agirem como matrizes [38].

O método principal na indústria dos biocompósitos é a prensagem térmica de partículas (fibras) de madeira na presença de resinas.

Os biocompósitos podem ser classificados da seguinte forma [39], em aglomerados de partículas onde inclui aglomerados de partículas de baixa densidade ( $<0,5 \text{ g/cm}^3$ ), média densidade ( $0,6-0,8 \text{ g/cm}^3$ ) e alta densidade ( $1\text{g/cm}^3$ ), em aglomerados de fibras como os aglomerados de fibras de baixa densidade ( $<0,5 \text{ g/cm}^3$ ), de média densidade ( $0,6-0,8 \text{ g/cm}^3$ ) e alta densidade ( $1 \text{ g/cm}^3$ ) e por último em contraplacados, como os contraplacados rolados e os contraplacados com enchimento em massa

As fibras lenhocelulósicas são excelentes matérias-primas para a química de polímeros e compósitos, o que pode ser comprovado pelo elevado número de patentes nacionais e internacionais e o elevado número de produtos já comercializados. A utilização das fibras lenhocelulósicas como reforço em materiais poliméricos é uma actividade económica em franco desenvolvimento, com conhecimento científico e tecnológico parcialmente transferido ao sector produtivo [40].

### **3.1.1. Fases de Produção**

O presente trabalho tem como objectivo, como foi referido anteriormente, a utilização de fibras do engaço para a preparação de biocompósitos e para isso há a necessidade de adicionar resinas (cerca de 4-10%), embora tenha referido 3 tipos de resinas mais usadas a nível industrial, neste trabalho e devido às suas características e vantagens apenas se irá usar a resina de ureia-formaldeído (8-10%) e a resina de fenol-formaldeído (6-8%).

A formação de aglomerados de fibras pode ser feito através de dois métodos, método húmido, em que a matéria-prima que se encontra em suspensão é dispersa em fase aquosa, é o método mais antigo e tem a particularidade de usar pouca resina, e o método seco que é utilizado para todo o tipo de madeira (hardwood e softwood), economicamente é mais viável pois não tem efluentes de água a tratar, consegue-se uma maior produção, no entanto gasta-se mais resina. Para ambos os métodos que acabei de referir, o



método de produção industrial é praticamente o mesmo, as suas maiores diferenças estão na quantidade de resina usada e na temperatura de prensagem que para o método húmido é menor que para o método seco.

Inicialmente fez-se a preparação da nossa matéria-prima (engação) em máquinas próprias cortando os cavacos em partículas mais pequenas, adicionou-se a resina, refinamos a pasta e posteriormente procedeu-se à secagem. Esta etapa tem duas fases, a primeira tem como objectivo baixar a humidade até cerca de 40% e a segunda fase, secamos até à humidade final desejada. De seguida enviou-se a nossa pasta para a mesa de formação de tapete. A etapa seguinte é a prensagem, onde as temperaturas rondam os 140-180°C, é esta etapa que determina a velocidade do processo. Posteriormente segue para as câmaras de acondicionamento para que a humidade e a temperatura estabilizem.

## **Capítulo II – Material e Métodos**

Neste capítulo são descritos os materiais, procedimentos e técnicas experimentais relativamente à caracterização química do engaço da uva bem como à preparação dos biocompósitos.

Os procedimentos experimentais descritos neste capítulo são os utilizados normalmente nas análises de madeiras podendo no entanto ser modificados e adaptados relativamente ao material em estudo.

### **1. Matéria-prima utilizada**

A matéria-prima utilizada, engaço da uva, pertence à variedade *Vitis Vinífera*, recolhida em Setembro de 2008 na Quinta do Serrado em Penalva do Castelo pertencente ao Grupo TAVER, situado na região do Dão, Portugal. O engaço de uva foi previamente retirado por uma desengaçadeira antes do processo de produção de vinho.

O engaço de uva esteve armazenado desde Setembro de 2008 (cerca de 18 meses) no RAIZ. Foi tratado com um pré-tratamento de vapor, sob pressão, a uma temperatura de 100°C durante 5 minutos onde se formou um condensado. Este condensado é retirado e de seguida aumentou-se a temperatura para 140°C e uma pressão de 3-4 bar durante 10 minutos. Seguidamente refinamos o nosso material com uns discos de aproximadamente 0,5 mm. A refinação realizou-se com vapor de água. Posteriormente o material foi levado a uma centrífuga para a lavagem do nosso material.

O material recolhido foi seco à temperatura ambiente durante alguns dias para que o teor de humidade diminuísse e de seguida realizou-se algumas análises química como serão descritas de seguida.

## **1.1. Análise química do engaço de uva**

### **1.1.1. Determinação do teor de humidade**

A determinação do teor de humidade do engaço de uva foi determinado através de uma análise gravimétrica, que consiste no registo da perda de massa da amostra ( $1\text{g} \pm 0,0001\text{g}$ ), antes e após secagem durante 3 horas na estufa a  $105 \pm 3^\circ\text{C}$ . O procedimento foi repetido até a obtenção de peso constante. O teor de humidade (W) foi determinado pela equação 1.

$$W(\%) = \left(1 - \frac{\text{massa de amostra seca}}{\text{massa de amostra húmida}}\right) \times 100 \quad (1)$$

### **1.1.2. Determinação do teor de cinzas**

A determinação do teor de cinzas (fracção inorgânica) foi determinado através da calcinação de  $1\text{g}$  ( $\pm 0,0001\text{g}$ ) de engaço inicial a uma temperatura de  $525^\circ\text{C}$  durante três horas na mufla. O teor de cinzas (Z) foi determinado pela equação 2.

$$Z(\%) = \frac{\text{massa de cinzas}}{\text{massa de amostra seca}} \times 100 \quad (2)$$

### **1.1.3. Determinação do teor de extractáveis**

A determinação do teor de extractáveis presentes no engaço de uva foi determinado segundo dois processos, em acetona e em água.

### **Em acetona**

Foram pesados cerca de 7g ( $\pm 0,0001$ g) de engaço, o qual foi colocado num balão de fundo redondo com reguladores de ebulição, 200mL de acetona e foi utilizado um soxhlet de 50mL. A destilação foi realizada durante 4 horas. De seguida, o solvente foi evaporado num evaporador rotativo e os extractos que ficaram no balão foram secos na estufa a  $105 \pm 3^\circ\text{C}$  até peso constante. O teor de extractáveis (E) foi determinado pela equação 3.

$$E(\%) = \frac{\text{massa de extractáveis}}{\text{massa de amostra seca}} \times 100 \quad (3)$$

### **Em água**

Para a determinação de extractáveis em água quente foi utilizado cerca de 1g ( $\pm 0,0001$ g) de engaço livre de extractáveis em acetona colocou-se num balão de fundo redondo com reguladores de ebulição, 50mL de citrato de amónio (0,10g/mL) e procede-se ao seu refluxo durante uma hora. O material resultante foi determinado gravimetricamente de acordo com a equação 4.

$$\text{Extractáveis em H}_2\text{O} (\%) = \frac{\text{massa de extractáveis}}{\text{massa de amostra seca}} \times Ke \times 100 \quad (4)$$

em que,

$$Ke = \frac{100 - E}{100}$$

onde,

E - Teor de Extractáveis em acetona

#### 1.1.4. Determinação do teor de Proteínas

Para a determinação do teor de proteínas foram colocados 5g ( $\pm 0,0001$ g) de engaço livre de extractáveis em acetona, num erlenmeyer e 200mL de pepsina (1% de pepsina em 0,1N HCl). Esta solução foi deixada na estufa a 37°C durante 16 horas. Ao fim deste tempo, filtrou-se a solução e o resíduo foi lavado com água quente até à neutralização e posteriormente foi seco a 60°C até obter peso constante. O teor de proteínas (P) foi determinado pela equação 5.

$$P(\%) = \frac{\text{massa de proteínas}}{\text{massa de amostra seca}} \times Ke \times 100 \quad (5)$$

em que,

$$Ke = \frac{100 - E}{100}$$

onde,

E - Teor de Extractáveis em acetona

#### 1.1.5. Determinação de Taninos

O teor de taninos foi determinado através de cerca de 4g ( $\pm 0,0001$ g) de engaço livre de extractáveis em acetona e de proteínas, onde foram adicionados 200mL de solução de NaOH a 0,3% e mantido sob refluxo e com uma atmosfera de azoto durante 1 hora. O resíduo resultante foi seco na estufa a 60°C até obter peso constante. O teor de taninos foi determinado pela equação 6.

$$T(\%) = \frac{\text{massa de taninos}}{\text{massa de amostra seca}} \times Ke \times Kp \times 100 \quad (6)$$

em que,

$$Ke = \frac{100 - E}{100} \quad Kp = \frac{100 - P}{100}$$

onde,

E – Teor de Extractáveis em acetona

P – Teor de Proteínas

#### 1.1.6. Determinação do teor de Lenhina Klason

O teor de lenhina foi determinado através do método de Klason, que consiste na quantificação da lenhina como um resíduo sólido. É um método de determinação directa tendo como objectivo o isolamento e a determinação da lenhina insolúvel em ácido. A uma amostra de 1g ( $\pm 0,0001$ g) de engaço livre de extractáveis, proteínas e taninos adiciona-se 15mL de ácido sulfúrico a 72% e deixa-se repousar à temperatura ambiente ( $T=25^\circ$ ) durante 2h30m agitando periodicamente. Após este tempo, dilui-se a solução com 250mL de água e procede-se ao seu refluxo durante uma hora.

A solução resultante é filtrada através de um cadinho de porosidade G4, lavando-se o resíduo insolúvel com água quente até à neutralização. É colocado na estufa a  $105^\circ\text{C}$  até se obter um peso constante.

Por fim, o teor de lenhina foi quantificado gravimetricamente, segundo a seguinte equação (equação 7):

$$L(\%) = \frac{\text{massa de lenhina}}{\text{massa de amostra seca}} \times Ke \times Kp \times Kt \times 100 \quad (7)$$

em que,

$$K_e = \frac{100 - E}{100} \qquad K_p = \frac{100 - P}{100} \qquad K_t = \frac{100 - T}{100}$$

onde,

E - Teor de Extractáveis em acetona

P – Teor de Proteínas

T – Teor de Taninos

#### **1.1.7. Determinação do teor de celulose (Kürschner e Höffer)**

Para a determinação do teor de celulosas foi aplicado o método de Kürschner e Höffer, que consiste no tratamento das amostras de engaço livre de extractáveis e proteínas com uma solução de ácido cítrico e etanol (1:4, v/v). Assim, foram utilizados cerca de 1g ( $\pm 0,0001$ g) de engaço com 50mL de solução de ácido cítrico e etanol (1:4, v/v) e utilizou-se o método de refluxo com uma placa de aquecimento, durante 3 horas. No fim de cada hora foi retirado o sobrenadante por decantação e adicionou-se mais 50mL de solução de ácido nítrico e etanol. O resíduo insolúvel obtido no final das 3 horas é filtrado num cadinho de vidro G2 e lavado com água quente e posteriormente colocado na estufa a 37°C durante a noite.

O teor de celulose foi determinado pela equação 8.

$$\text{Celulose (\%)} = \frac{\text{massa de celulose}}{\text{massa de amostra seca}} \times 100 \qquad (8)$$

### 1.1.8. Determinação do teor de Hemiceluloses

O teor de hemiceluloses presentes no engaço foi determinado pela diferença de massas traduzida pela equação 9.

$$\text{Hemiceluloses (\%)} = \text{massa total} - (Z + E + P + T + L + \text{Celulose}) \quad (9)$$

onde,

Z – Teor de Cinzas

E - Teor de Extractáveis em acetona

P – Teor de Proteínas

T – Teor de Taninos

L – Teor de Lenhina

### 1.1.9. Determinação dos açúcares presentes no engaço

A determinação dos açúcares neutros consiste num processo de hidrólise ácida dos polissacarídeos. Assim os polissacarídeos foram hidrolisados pelo tratamento de cerca de 10mg de engaço e 400µL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 72% que foram a incubar num digestor durante 3 horas à temperatura ambiente (25°C). Após a incubação, foram adicionados 4,4mL de água destilada e seguidamente foi a incubar durante mais 2h30min a uma temperatura de 100°C.

De seguida, no passo da redução dos açúcares, o hidrolisado foi arrefecido e adicionou-se 200µL de 2-desoxiglucose como padrão interno. Retirou-se 1mL deste hidrolisado e num banho de gelo adicionou-se 0,2mL de NH<sub>3</sub> a 25% e, de seguida adicionou-se 0,1mL de NH<sub>3</sub> (3M) contendo 150mg/mL de NaBH<sub>4</sub>, para a redução dos monossacarídeos a alditóis. Incubou-se durante 1 hora a uma temperatura de 30°C. Depois deste passo de redução dos



açúcares é necessário proceder-se à eliminação do  $\text{NaBH}_4$ , adicionando-se 50  $\mu\text{L}$  de ácido acético glacial (duas vezes), e arrefeceu-se em gelo.

Para a acetilação dos alditóis, foram retirados 0,3mL de solução e adicionou-se 0,45mL de 1-metilimidazola e 3mL anidrido acético. Incubou-se a mistura durante 30 minutos a uma temperatura de 30°C.

Para a destruição do anidrido acético e extracção dos alditóis das amostras, foi necessário adicionar 4,5mL de água destilada e 3mL de diclorometano. Esta solução foi agitada e centrifugada (2000 rpm, 30 segundos) por 3 vezes, procedendo-se à aspiração da camada superior (aquosa) e adicionou-se 3mL de água destilada em cada agitação. Procedeu-se à evaporação do diclorometano sob atmosfera de azoto. De seguida, adicionou-se à solução anterior 1mL de acetona e evaporou-se sob atmosfera de azoto. Repetiu-se este último passo mais uma vez, com adição de acetona e posterior evaporação total sob atmosfera de azoto.

A quantificação dos acetatos de alditol foi realizada num cromatógrafo de gás Varian 3350 com a injeção de 2 $\mu\text{L}$  de amostra. Para a quantificação utilizaram-se rectas de calibração previamente elaboradas.

As condições utilizadas no cromatógrafo foram as seguintes: temperatura do injecto 220°C; temperatura inicial da coluna 220°C (5min); gradiente de temperatura 10°C/min; temperatura final da coluna 230°C (6min); temperatura do detector 230°C.

## **2. Preparação de Biocompósitos**

Para a preparação dos biocompósitos pelo método seco é necessário analisar as condições óptimas para a sua preparação, tais como o tempo de prensagem, tipo de molde, tempo de impregnação. Neste trabalho apenas foi realizado uma avaliação do potencial do engajo de uva para os aglomerados de fibras para fins diferentes. Um estudo mais aprofundado englobaria uma maior quantidade de matéria-prima.

Foram preparados biocompósitos de várias densidades (baixa ( $0,3 \text{ g/cm}^3$ ), média ( $0,7 \text{ g/cm}^3$ ) e alta ( $0,9 \text{ g/cm}^3$  e  $1 \text{ g/cm}^3$ ) densidade). As placas iniciais ou também denominadas de provetes tinham as dimensões de  $100 \times 100 \times 4 \text{ mm}$ .

Para a preparação de biocompósitos procedeu-se da seguinte forma, pesou-se a quantidade necessária de engaço de uva, consoante a densidade pretendida, colocou-se o nosso material numa superfície e espalhou-se a resina (UF ou FF) dissolvida em 1mL de solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , de forma uniforme. Misturou-se bem com a ajuda de uma espátula e colocou-se num molde metálico, previamente revestido com anti-desmoldante (óleo de silicone) com as dimensões de  $100 \times 100 \text{ mm}$  e com uma espessura de 4 mm. Levou-se a uma prensa mecânica com aquecimento ( $T=210^\circ\text{C}$ ) a uma pressão de  $50 \text{ MPa/dm}^2$  durante 1 minuto. Retirou-se um pouco da pressão exercida durante 30 segundos para que qualquer tipo de vapor que tivesse acumulado pudesse ser retirado e voltou-se a exercer pressão por mais 3 minutos. Fez-se elevar a prensa e retirou-se a nossa forma. Foi deixado na estufa durante 2 horas a uma temperatura de  $150^\circ\text{C}$ .

Este processo, foi realizado também para as fibras de pinho para comparar os resultados e verificar quais as diferenças mais significativas.

O processo anteriormente descrito foi também realizado substituindo a resina utilizada por taninos provenientes do cozimento da pasta com o intuito de fazer uma placa completamente biodegradável e fazer o reaproveitamento dos taninos.

Foi necessária a deslocação até ao Instituto Politécnico de Viseu para a realização dos ensaios mecânicos nomeadamente módulo de flexão e de elasticidade e os ensaios à condutividade foram realizados apenas para o provete de baixa densidade ( $0,3 \text{ g/dm}^3$ ) no Centro Tecnológico dos Estudos Cerâmicos e Vidro em Coimbra (CTECV).

## 2.1. Determinação do módulo de elasticidade em flexão e da resistência à flexão

### 2.1.1. Módulo de elasticidade

A Norma Europeia EN 310:2002 faz parte de uma série de normas que especifica o método de determinação do módulo de elasticidade aparente em flexão axial e da resistência à flexão das placas de derivados de madeira que têm uma espessura nominal igual ou superior a 3mm.

É necessário medir rigorosamente o provete com o auxílio de uma craveira. Mede-se assim o comprimento ( $l_1$ ), largura ( $b$ ) e espessura ( $t$ ). De seguida coloca-se os provetes na horizontal sobre os apoios, com o eixo longitudinal perpendicular aos eixos dos apoios com o ponto central sob a carga (Figura 15). Os provetes devem estar isentos de características visíveis que afectem a resistência.

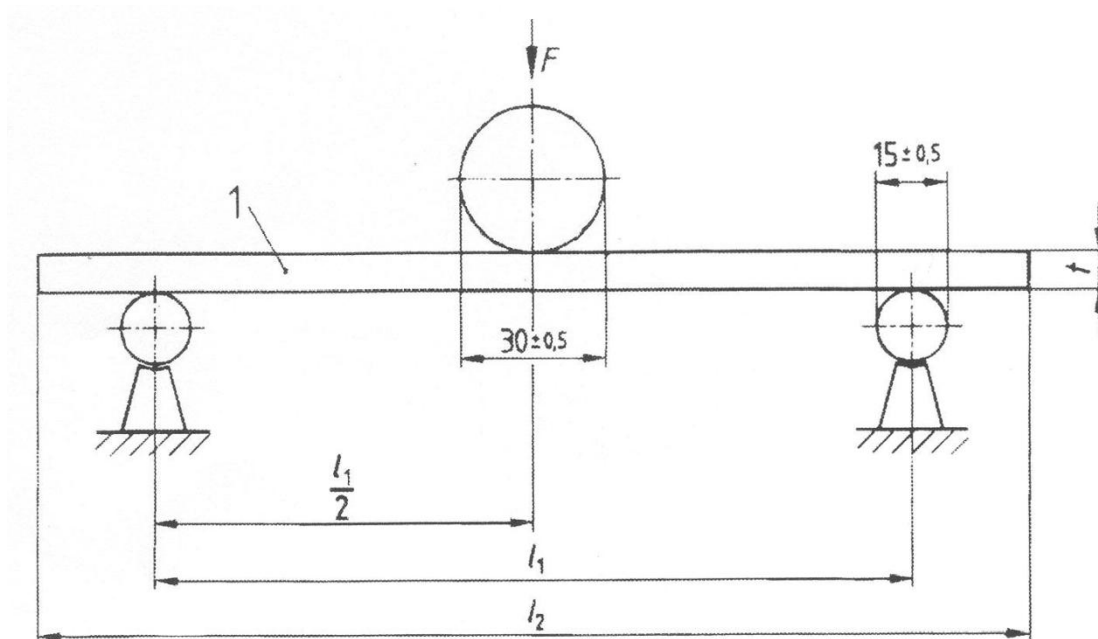


Figura 15: Dispositivo para o ensaio de flexão

Aplicar a força a velocidade constante por intermédio da cabeça de força central durante todo o ensaio. Regular a velocidade de aplicação da força de maneira que a carga de rotura seja atingida em  $(60 \pm 30)$ s.



**Figura 16:** Ilustração do processo de medição da flexão (ensaio realizado no Instituto Politécnico de Viseu)

O módulo de elasticidade em flexão  $E_m$  (em  $\text{N/mm}^2$ ) de cada provete foi calculado pela equação 10:

$$E_M = \frac{l_1^3(F_2 - F_1)}{4bt^3(a_2 - a_1)} \quad (10)$$

Onde,

$l_1$  é a distância entre os centros dos apoios, em milímetros;

$b$  é a largura do provete, em milímetros;

$t$  é a espessura do provete, em milímetros;

$F_2 - F_1$  é o incremento da força, em Newton, na secção recta da curva força-deformação.  $F_1$  deve ser de aproximadamente de 10% e  $F_2$  aproximadamente de 40% da carga de rotura;

$a_2 - a_1$  é o incremento da flecha a meio-comprimento do provete (correspondente a  $F_2 - F_1$ )

### 2.1.2. Resistência à flexão

A resistência à flexão  $f_m$  (em N/mm<sup>2</sup>) de cada provete foi calculada pela seguinte equação:

$$f_m = \frac{3 \times F_{m\acute{a}x} \times l_1}{2 \times b \times t^2} \quad (11)$$

onde,

$F_{m\acute{a}x}$  é a carga de rotura, em Newton;

$l_1$ ,  $b$ , e  $t$  estão definidos anteriormente (milímetros)

### 2.2. Determinação da resistência à humidade

A resistência à humidade foi determinada após medição da espessura de cada provete com a ajuda de uma craveira e pesagem, de seguida foram mergulhados numa tina com cerca de 10cm de altura de água destilada, colocaram-se lá dentro os provetes com a ajuda de um peso para que não flutuassem e passado 24 horas a uma temperatura de 20°C voltaram-se a fazer as mesmas medições, tanto à espessura como ao peso final do provete e a determinação da humidificação ( $\Delta W$ ) foi calculada segundo a equação 12, e a expansão linear ( $\Delta L$ ) segundo a equação 13.

$$\Delta W(\%) = \left( \frac{m_{amostra\ húmida} - m_{amostra\ seca}}{m_{amostra\ seca}} \right) \times 100 \quad (12)$$

$$\Delta L(\%) = \left( \frac{espessura_{amostra\ húmida} - espessura_{amostra\ seca}}{espessura_{amostra\ seca}} \right) \times 100 \quad (13)$$

### **2.3. Determinação da condutividade térmica**

A condutividade térmica foi determinada utilizando o aparelho C-Matic Thermal Conductance tester de acordo com as normas ASTM C-518-91 e E 1530-93 utilizando um disco de 4mm de espessura e com 5cm de diâmetro.

### **Capítulo III – Resultados e Discussão**

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados da caracterização química do engaço de uva, dos biocompósitos feitos a partir do engaço e fibras de pinho, como modo de comparação de resultados.

#### **1. Caracterização química do engaço de uva**

Uma vez que o modo de utilização dos produtos provenientes do processo de vinificação se torna cada vez mais restrito há uma necessidade maior de fazer o seu aproveitamento. Como neste trabalho o objectivo é a produção de biocompósitos a partir do engaço, nada melhor como proceder a uma caracterização química e detalhada do nosso material em estudo.

A Tabela 8 representa os resultados da caracterização química do engaço de uva

**Tabela 8:** Composição química do engaço de uva (% de matéria seca)

<b><i>Composição</i></b>	<b><i>Percentagem (%)</i></b>
<b>Cinzas</b>	3,0
<b>Extractáveis</b>	
Em acetona	1,0
Em água	17,4
<b>Proteínas<sup>a</sup></b>	11,7
<b>Taninos<sup>b</sup></b>	21,4
<b>Celulose Kürschner e Höffer</b>	33,4
<b>Lenhina Klason<sup>c</sup></b>	15,5
<b>Hemiceluloses</b>	13,9

<sup>a</sup> corrigido para o teor de extractáveis

<sup>b</sup> corrigido para o teor de extractáveis e proteínas

<sup>c</sup> corrigido para o teor de extractáveis, proteínas e taninos

A composição química da madeira de uma mesma espécie pode sofrer algumas alterações e é determinada sobretudo pela sua localização geográfica bem como pela altura do ano que é colhida.

Os principais componentes das cinzas da madeira são: K, Ca e Mg, e são obtidos na incineração na forma de óxidos [18]. As cinzas são normalmente determinadas em amostras que não sofreram extracção, porque os componentes inorgânicos podem ser removidos durante uma etapa de extracção com água [18]. O nosso engaço foi tratado com um pré-tratamento de vapor e daí os resultados para o teor de cinzas (material inorgânico) ser muito baixo na ordem dos 3% e na literatura o observado é de 7% ([12]). O teor de cinzas também é determinado por vários factores tais como a espécie e a parte da planta que foi analisada, mas também pelo facto de este engaço de uva ter sido recolhido em Setembro de 2008 e armazenado num saco de plástico o que levou à sua decomposição, alterando assim as suas características verdadeiras.

Os extractáveis presentes na madeira, apesar de representarem uma pequena fracção, podem conferir características particulares à madeira sob o ponto de vista de produção de pasta de papel. A sua abundância e a composição varia significativamente entre espécies e dentro de uma mesma espécie de árvore pode haver diferenças e ocorrerem variações decorrentes do processo de armazenamento e secagem da madeira.

Os materiais solúveis em água incluem sais, açúcares simples, polissacarídeos, e algumas substâncias fenólicas. Alguns desses materiais solúveis em água são mais ou menos solúveis em muitos solventes orgânicos. Consequentemente, os extractos solúveis em solventes orgânicos podem conter uma considerável fracção que é também solúvel em água [18]. Foram realizadas extracções em água quente e em acetona. O valor para o teor de extractáveis em água quente (17,4%) é muito diferente do valor encontrado por exemplo para a madeira de carvalho (5,7%). Estes valores tão discrepantes devem-se ao facto de muitos polissacarídeos solúveis em água como é o exemplo os taninos e as substâncias pécicas serem removidos durante o processo de extracção. Os taninos são compostos facilmente extraídos com água quente e não em água fria.



A determinação do teor de extractáveis em acetona, vai de encontro com o teor de extractáveis das madeiras de folhosas (1-5%) e de resinosas (3-8%) [22]. O engaço, sendo uma madeira de folhosa apresentou 1,0% de teor de extractáveis em acetona.

Relativamente ao teor de proteínas (11,7%), pode-se afirmar que o valor é um pouco elevado relativamente a uma outra planta anual pertencente à família das dicotiledóneas, o kenaf (*Hibiscus cannabinus*). Estudos realizados para esta planta revelaram que o teor de proteínas presente é de cerca de 7-16% na casca e de 4,0-9,5 no cerne [51].

Os taninos pertencem à família dos polifenóis, são moléculas relativamente volumosas e podem ser classificados em dois grupos, consoante a sua natureza, em taninos condensados e taninos hidrolisáveis. A nossa determinação do teor de taninos presentes no engaço de uva engloba estes dois tipos de taninos com uma percentagem de 21,4%.

O teor de celulose determinado (33,4%) encontra-se dentro do limite descrito na literatura (24-38%) para o engaço da uva [12].

A madeira de folhosas apresenta menos teor de lenhina que a madeira de resinosas, e existem algumas diferenças estruturais entre a lenhina encontrada nas resinosas e nas folhosas. A percentagem de lenhina presente no engaço de uva, encontrado na literatura [12] é de valores acima dos 30%. O valor obtido para o teor de lenhina é de 15,5%, sendo inferior ao mencionado anteriormente. Uma possível explicação para este valor da literatura tão elevado pode ser explicado pela presença de proteínas e taninos nas amostras, mesmo depois do passo de extracção do nosso material com acetona, e de seguida a remoção das proteínas e taninos. Possivelmente estes dois componentes não foram extraídos por completo, uma vez que as proteínas podem condensar com a lenhina quando se faz o tratamento com o ácido sulfúrico e aumentando assim os valores finais de teor de lenhina.

A determinação de hemiceluloses foi quantificada através de uma diferença de massas em que englobava o teor de cinzas, extractáveis em água, proteínas, taninos, lenhina e celulose. O valor encontrado para as hemiceluloses foi de 13,9% que pela literatura podemos verificar que se encontra dentro do previsto (14-15%).

Para uma caracterização mais pormenorizada dos polissacarídeos presentes no engaço da uva, procedeu-se à determinação dos açúcares da matéria-prima. Pela análise da Tabela 9 verificou-se que os monossacarídeos maioritários presentes no engaço de uva são a glucose (69,6%), a xilose (26,1%), seguindo-se a galactose (2,8%) e a manose (1,5%) e por fim alguns vestígios de ribose.

**Tabela 9:** Composição média dos monossacarídeos presentes no engaço de uva.

<b><i>Monossacarídeos</i></b>	<b><i>% (<math>m_{mon}/mt_{mon}</math>)</i></b>
Ribose	Vestígios
Xilose	26,1
Manose	1,5
Galactose	2,8
Glucose	69,6

$m_{mon}$  – massa de monossacarídeos

$mt_{mon}$  – massa total de monossacarídeos

O tratamento de vapor realizado inicialmente ao engaço de uva fez com que alguns monossacarídeos, nomeadamente as pentoses, fossem eliminados. A xilose, sendo uma pentose é no entanto o segundo componente maioritário do engaço, isto sugere a presença de xilanas e também porque a hemicelulose predominante na madeira de folhosas são as glucuronoxilanas (representa entre 20 a 35 %).

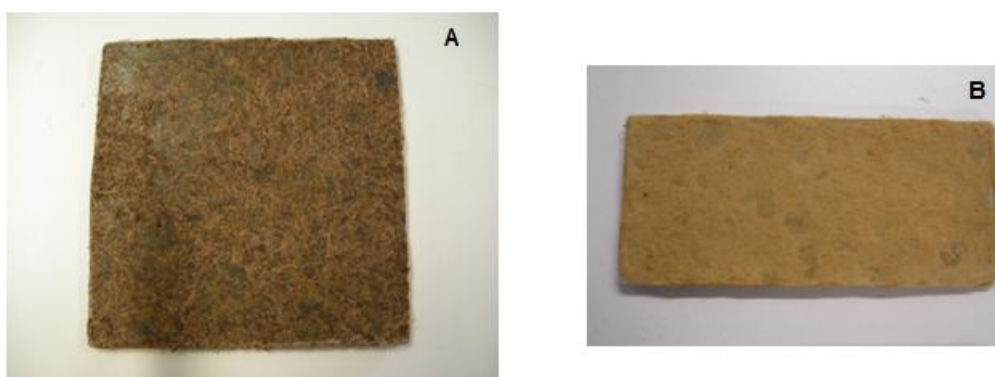
## 2. Caracterização dos provetes de engajo

A degradação térmica das fibras liberta compostos voláteis, provoca descoloração, aparecimento de odor e causa a deterioração das propriedades mecânicas, afectando a resistência final do compósito. Esta degradação resulta também na libertação de gases durante o processamento, quando a temperatura atinge valores acima de 200°C, o que pode criar alta porosidade e baixa densidade, comprometendo o desempenho mecânico do compósito final [52].

Para que os compósitos apresentem boas propriedades mecânicas é necessário o uso de boas resinas. Assim, a resina deve ser capaz de suportar grandes deformações sem apresentar distorção permanente, e deve resistir e dissipar as micro-fissuras dentro do compósito [52]. A densidade é uma das propriedades da madeira que se sabe afectarem a colagem [53].

Como já foi referido anteriormente, a optimização do processo de produção dos biocompósitos não foi realizada devido à escassez de matéria-prima, assim sendo torna-se complicado poder comparar os resultados obtidos com dados recolhidos na literatura.

A Figura 17 ilustra apenas dois dos provetes utilizados para os ensaios mecânicos. O primeiro é referente a um provete de engajo (100×100×4mm) e o segundo a um provete de pinho (100×50×4mm).



**Figura 17:** Provetes obtido através da prensagem a quente. (A) Provete de engajo (100×100×4mm), (B) Provete de pinho (100×50×4mm).

Nesta parte do trabalho iremos discutir algumas propriedades mecânicas e físicas tais como resistência à flexão, módulo de elasticidade, resistência à humidade e condutividade do nosso material em estudo bem como em alguns casos compará-lo com o pinho.

## **2.1. Determinação da resistência à flexão e do módulo de elasticidade**

O módulo de flexão (MOR) é a força máxima de flexão de um material. Assim, MOR descreve a carga necessária para causar uma falha numa viga de madeira e pode ser considerado como uma última resistência ou força que pode ser esperada a partir de uma viga de madeira exposta a um tipo de flexão. Relativamente ao módulo de elasticidade (MOE), este quantifica a resistência de um material elástico (ou seja recuperável) a uma deformação sob carga. MOE corresponde à inclinação da porção da relação tensão-deformação do ponto zero ao limite proporcional. A rigidez é muitas vezes pensada incorrectamente, como sinónimo de MOE. No entanto, MOE é apenas uma propriedade do material e a rigidez depende tanto do material como do tamanho da viga. O MOE pode ser calculado a partir da curva tensão-deformação como uma mudança de stress causando uma mudança correspondente na pressão [54].

Para os testes de flexão e elasticidade foram utilizados provetes com dimensões 100×50×4mm. A densidade dos provetes não é exactamente a mesma que os provetes iniciais (100×100×4mm) pois houve perda de algum material devido em grande parte durante o manuseio de colocação de resina, colocação no molde e posterior afinamento de cada lado do provete. No entanto essas densidades iniciais e finais encontram-se descritas no Anexo A, (Tabela 19 e Tabela 20).

Quanto maior o comprimento da cadeia polimérica da celulose e quanto maior o grau de polimerização, maior será a resistência da célula unitária e, assim, maior resistência terá a madeira. A celulose é extremamente resistente ao tracção por causa da ligação covalente no anel piranose e entre as

unidades individuais. Teorias antigas especulam que a celulose é o factor predominante na força da madeira, mas recentes trabalhos mostraram claramente que a acção hidrolítica ou enzimática sobre a hemicelulose parecem sempre se manifestarem nos primeiros níveis de perda de resistência de materiais lenhosos [54].

A escolha do tipo de adesivo empregue, a quantidade aplicada e a correcta aplicação (distribuição uniforme) é muito importante para o processo de produção de aglomerados de fibras.

Como podemos observar na Tabela 10 aumentando a quantidade de resina aplicada, regra geral, aumenta também a resistência à flexão bem como o módulo de elasticidade.

**Tabela 10:** Comparação entre provetes com a mesma densidade mas com percentagem de resina diferente.

Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	% Resina	Resistência à flexão (N/mm <sup>2</sup> )	Módulo da elasticidade (N/mm <sup>2</sup> )
0,7	4% UF	1,9	75,8
	6% UF	2,4	106,8
	8% UF	4,1	269,5
	10% UF	2,5	96,9

Isto deve-se ao facto de que a resina, acaba por preencher alguns espaços vazios conferindo melhores resultados. No entanto todos os biocompósitos poderiam ter apresentado melhores resultados se a distribuição da resina fosse feita de uma maneira mais uniforme.

No caso do provete com 10% de resina, comparativamente com os provetes com menos percentagem de resina, os resultados de resistência à flexão e de módulo de elasticidade diminuíram bastante. Uma explicação possível para isto ter acontecido pode ser devido a uma má distribuição da resina que poderá ter contribuído para estes valores mais baixos.

Quando comparamos os provetes com pasta fibrosa de pinho com a pasta fibrosa de engaçó com a mesma densidade ( $0,7 \text{ g/cm}^3$ ) e com 8% de resina UF como ilustra a Tabela 11, verificamos que a pasta fibrosa de engaçó apresenta melhores propriedades mecânicas.

Sabe-se que a madeira de pinho é constituída por traqueídeos que são elementos morfológicos longos, cuja função é o suporte mecânico, a condução de água e nutrientes enquanto que o engaçó (madeira de folhosa) possui uma estrutura mais complexa cujas células apresentam uma parede grossa com pequenos espaços ocos tornando-se mais pesada e também é constituído por um tecido lenhoso mais compacto, oferecendo maior resistência e maior dificuldade de processamento.

**Tabela 11:** Comparação entre provetes com a mesma densidade e tipo de resina mas com matéria-prima diferente (engaçó e pinho).

Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )	% Resina	Matéria-prima	Resistência à flexão ( $\text{N/mm}^2$ )	Módulo da elasticidade ( $\text{N/mm}^2$ )
0,7	8% UF	Pinho	2,3	120,0
		Engaçó	4,1	269,5

Na Tabela 12 podemos observar que para uma mesma densidade e diferentes tipos de resinas (resina de ureia-formaldeído e fenol-formaldeído) apresenta melhores valores de resistência à flexão e módulo de elasticidade o provete que continha a resina de ureia-formaldeído.

A utilização da resina de fenol-formaldeído não mostrou diferenças significativas relativamente à resina de ureia-formaldeído. Apesar de a resina FF conferir uma melhor resistência mecânica nestes provetes essa característica não foi verificada.

**Tabela 12:** Comparação entre provetes de engajo de uva com a mesma densidade e diferentes tipos de resinas.

Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	% Resina	Resistência à flexão (N/mm <sup>2</sup> )	Módulo da elasticidade (N/mm <sup>2</sup> )
0,9	9% UF	9,9	641,7
	9% FF	8,6	527,3
	9% Taninos	1,5	66,1

A resina de ureia-formaldeído apresenta uma elevada dureza, uma boa capacidade de adesão aos produtos lenhocelulósicos e possuem uma boa coesão interna.

As resinas fenólicas exibem estabilidade dimensional, estabilidade térmica e resistência química a temperaturas elevadas. Entretanto, a alta densidade de entrecruzamento, após a cura, resulta em baixa resistência à fractura, tornando as resinas fenólicas mais frágeis, o que impede a aplicação destas em alguns casos [55].

Segundo autores como Pizzi et al, demonstraram que adesivos à base de taninos de acácia têm sido usados na África do Sul e em outros países. Cinquenta por cento da indústria da madeira da África do Sul, bem como alguns produtores contraplacado de outros países, usam totalmente adesivos à base de taninos de acácia, eliminando não só as resinas fenólicas, mas também adesivos de ureia-formaldeído das suas linhas de produção [56]. De um modo geral, os adesivos à base de taninos têm boa resistência à água e são mais baratos que os adesivos à base de fenol [57].

Para o provete em que substituímos a resina empregue por taninos, os valores foram muito inferiores ao previsto uma vez que através da literatura [36] podemos afirmar que os taninos são utilizados como adesivos, no entanto, os taninos que extraímos do branqueamento da pasta de engajo, não foram bem preparados pois quando os adicionámos como substituo da resina, estes eram composto não só por taninos mas também por outros compostos como terra, cinzas, etc. Os valores da resistência à flexão e elasticidade não foram os melhores.

Como é esperado, as propriedades mecânicas aumentam com o aumento da quantidade de fibra utilizada. Isso pode ver verificado na Tabela 13.

**Tabela 13:** Comparação entre provetes com o mesmo tipo de resina mas com densidades diferentes.

Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	% Resina	Resistência à flexão (N/mm <sup>2</sup> )	Módulo da elasticidade (N/mm <sup>2</sup> )
0,3	10% UF	1,5	42,6
0,7		2,5	96,9
0,9		14,0	794,7
1,0		14,3	1118,6

Com efeito, compreende-se que o aumento da densidade, e consequentemente da resistência ao corte da madeira, determine o aumento da resistência da ligação colada enquanto ocorrer a ruptura na madeira. Para valores muito mais elevados de densidade, teremos uma penetração de cola mais reduzida e uma resistência da madeira cada vez mais elevada, fazendo com que a ruptura passe a ocorrer pela cola, passando o acréscimo de densidade a ter um efeito negativo. Para além disso, os extractáveis existentes frequentemente em espécies de grande densidade podem afectar a penetração e a cura das colas. Nesta perspectiva, a densidade relativamente elevada do pinho bravo parece ser uma vantagem, devendo no entanto ser evitadas as peças com teor elevado de resina [53].

Muitas vezes, apesar de haver um aumento da quantidade de resina utilizada, isso não quer dizer que as propriedades mecânicas sejam sempre melhores. Segundo estudos realizados [58] nomeadamente para aglomerados de pinho de alta densidade, o observado é que com 12% de resina UF as propriedades de ruptura e elasticidade foram inferiores do que com 15% de resina UF. Embora sejam estatisticamente iguais, esta tendência pode estar relacionada ao facto de não ter ocorrido a cura total da resina, em virtude das



interacções entre o tempo de prensagem e maior uma quantidade de resina líquida e de vapor [58].

Com este estudo realizado aos provetes com pasta fibrosa de engaçó podemos afirmar que os aglomerados que apresentam melhores resultados relativamente às propriedades de resistência à flexão e módulo de elasticidade são os aglomerados com uma densidade de  $0,9 \text{ g/cm}^3$  e com 10% de resina UF. Densidades acima de  $0,9 \text{ g/cm}^3$  também apresentam uma boa resistência à flexão mas os valores já não são significativos. Por outro lado os provetes com uma densidade de  $0,7 \text{ g/cm}^3$  e com a percentagem de resina inferior a 6% os resultados já não são tão bons para ser utilizado em construção e em revestimentos.

## **2.2. Determinação da resistência à humidade**

A determinação da resistência à humidade dos provetes com dimensões  $50 \times 50 \times 4 \text{ mm}$  foi realizada com a imersão dos mesmos em água destilada durante 24 horas a uma temperatura de  $20^\circ\text{C}$ . A resistência à humidade é determinada através de dois parâmetros, expansão linear ( $\%\Delta L$ ) e a humedificação ( $\%\Delta W$ ). Os resultados encontram-se no Anexo C (Tabela 22 e 23).

Os materiais compósitos de matriz polimérica com fibras naturais têm uma tendência natural para absorver água, consequência da natureza hidrofílica das fibras. Este factor deve-se principalmente aos grupos hidroxila presentes na celulose, hemicelulose e mesmo na lignina [52]. O modo como os compósitos absorvem água varia em função de vários factores, tais como temperatura, fracção volumétrica das fibras, orientação do reforço, natureza das fibras (isto é, permeável ou impermeável), área superficial de exposição, difusividade de massa e protecção superficial [52].

As hemiceluloses são consideradas as principais responsáveis pela absorção de água, embora a celulose não cristalina e a lignina também desempenhem um papel importante neste processo. A humidade intumescer a parede celular da fibra lenhocelulósica, até a sua saturação com água. Então, a

água passa a ocupar os espaços livres entre os feixes de fibras e esta água livre não intumescce mais a parte interna dos feixes de fibras [55].

A madeira de folhosa tem como principais característica o facto de apresentarem fibras curtas libriformes com comprimento entre 1,1-1,2mm, vasos cujo diâmetro pode chegar aos 30-103µm e células de parênquima. Os vasos são os que asseguram o fluxo longitudinal de água e de nutrientes na planta, e só existem neste tipo de madeiras. Enquanto a madeira de resinosa apresenta fibras longas com traqueídos cujo comprimento é de cerca de 2-4mm.

Pode-se observar na Tabela 14 que os provetes que apresentam melhores características são os que possuem apenas 6% de resina UF.

**Tabela 14:** Comparação entre provetes com a mesma densidade mas com percentagem de resina (ureia-formaldeído) diferente.

Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	% Resina	ΔL (%)	ΔW (%)
0,7	4%	51,6	137,1
	6%	37,1	129,0
	8%	39,4	131,0

Comparando os provetes com 4% e 6% de resina, os resultados tanto para a expansão linear com para a humedificação são os esperados pois uma vez que a densidade é a mesma, existe a mesma quantidade de pasta fibrosa de engaçó, o que varia é a quantidade de resina, e consequentemente existem menos espaços livres entre as fibras logo não vai conseguir absorver mais água para ocupar esses mesmo espaços. Em relação aos outros provetes, os resultados apesar de não serem muito diferentes já não são tão bons. Era de esperar que aumentando a quantidade de resina, para uma mesma quantidade de pasta fibrosa que a resistência à humidade fosse menor, mas tal facto não se observa.

Outra alternativa à resina UF poderia ser a resina de melamina-ureia-formaldeído (MUF) pois são excelentes resinas resistentes à água e ao tempo.

Estudos realizados em painéis de pinho utilizando resina UF e MUF, mostram que todos os painéis produzidos com a resina MUF apresentaram tendências para menor inchamento em espessura [58]. No entanto este tipo de resina torna-se mais dispendioso que a resina UF.

Por outro lado, quando comparamos os provetes de pasta fibrosa de engaço com os de pasta fibrosa de pinho (Tabela 15) o que permite concluir que os provetes de pasta fibrosa de engaço são mais resistentes à humidade.

**Tabela 15:** Comparação entre provetes com a mesma densidade, mesma percentagem e tipo de resina mas com matéria-prima diferente (engaço e pinho).

Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	% Resina	Matéria-prima	$\Delta L$ (%)	$\Delta W$ (%)
0,7	8% UF	Pinho	116,7	254,3
		Engaço	39,4	131,0

As fibras de pinho apresentam um índice de cristalinidade de cerca de 66,0% enquanto as fibras de engaço chegam a 75% [1]. O maior grau de cristalinidade encontrado para a celulose isolada a partir do engaço da uva deve-se à menor fracção de celulose amorfa presente neste [1]. A hidrofiliidade, dada pelo menor grau de cristalinidade do pinho faz com que absorva mais quantidade de água.

Embora existam os grupos OH, a celulose é praticamente insolúvel em água ou em solventes orgânicos comuns mas é considerado um polímero higroscópico que absorve água e intumescce devido à presença da região amorfa. Estes grupos formam ligações de hidrogénio com a molécula de água numa extensão que provoca alguma irreversibilidade no processo, considerando-se que a absorção de água sofre um processo de histerese. Este processo varia em diferentes materiais uma vez que a região amorfa é por sua vez também variável. Por exemplo, o teor de celulose difere transversalmente do interior para o exterior do tronco das árvores [59].

Estudos realizados [60] com madeira de *Eucalyptus urophylla* de densidade média utilizando a resina UF, apresentou resultados para o

inchamento em espessura durante 24 horas de 27,84% revelando ser um valor inferior comparativamente ao engaço. Pode-se assim dizer que a madeira de *Eucalyptus* é melhor em termos de resistência à humidade que a do engaço.

A Tabela 16 refere-se ao uso de dois tipos de resina, UF e FF. De acordo com Roffael & Schneider (1983), 90% dos aglomerados do mundo são produzidos em resina de ureia-formaldeído, embora este adesivo demonstra baixa resistência à humidade. O adesivo de fenol-formaldeído, no entanto, é recomendado para a produção de painéis de uso externo ou em ambientes de alta humidade relativa [27].

Assim pela tabela é possível observar que a resina FF apresenta melhores resultados comparativamente à utilização da resina UF.

**Tabela 16:** Comparação entre provetes de engaço de uva com a mesma densidade e diferentes tipos de resinas.

Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	% Resina	$\Delta L$ (%)	$\Delta W$ (%)
0,9	9% UF	37,8	70,7
	9% FF	22,6	68,4

Relativamente à Tabela 17 podemos observar que a expansão linear ( $\Delta L$ ) aumenta à medida que aumenta a quantidade de pasta fibrosa no provete e se mantém a quantidade de resina. No entanto quando comparamos a percentagem de humedificação ( $\Delta W$ ) verificamos que isso já não acontece. Ou seja, apesar de haver uma maior expansão linear, há também uma maior quantidade de pasta fibrosa logo não vai haver tantos espaços onde a água consiga ocupar esses mesmos espaços.

**Tabela 17:** Comparação entre provetes com o mesmo tipo de resina mas com densidades diferentes.

Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	% Resina	$\Delta L$ (%)	$\Delta W$ (%)
0,3	10% UF	8,2	171,8
0,7		40,5	128,3
0,9		41,1	78,0
1,0		26,5	59,9

Verifica-se assim que para o provete com densidade igual a 1 g/cm<sup>3</sup>, a expansão linear e a humificação diminuíram. Este facto é explicado pois apenas neste provete e por conter uma maior quantidade de engajo aumentamos o tempo de prensagem por mais 30 segundos, apesar de não ter sido muito mais tempo, pelos resultados já apresentou melhores resultados.

Como não houve uma optimização do processo de prensagem inicial, este simples facto de aumentar o tempo de prensagem será futuramente útil para um melhoramento dos provetes, e consequentemente um aumento das possíveis utilizações destes provetes de engajo.

Contudo, compósitos feita a partir de agro-fibras são geralmente um pouco mais pobres em qualidade do que aqueles feitos de fibras de madeira [61].

Quanto à resistência à humidade podemos concluir que os provetes que apresentam melhores resultados são os provetes com uma densidade entre 0,7-0,9 g/cm<sup>3</sup> e com 6-8% de resina UF onde a resistência à humidade ainda é relativamente baixo. No entanto para uma densidade de 0,7 g/cm<sup>3</sup> e com 4% de resina UF, os valores de resistência à humidade são muito elevados. Os provetes com pasta fibrosa de pinho, os valores de resistência à humidade são muito elevados comparativamente aos provetes com pasta fibrosa de engajo.

Os melhores resultados foram os obtidos para os provetes com densidade mais elevada (1,0 g/cm<sup>3</sup>) e com 10% de resina UF, não esquecendo também os provetes em que utilizamos a resina FF. Esta resina apresenta uma maior resistência à humidade.

### 2.3. Determinação da condutividade térmica

A condutividade térmica é uma propriedade física que é descrita como a medição da taxa de fluxo de calor através da espessura de uma unidade de um material submetido a um gradiente de temperatura. A condutividade térmica das madeiras estruturais comuns é muito menor que a condutividade dos metais pelo que, a madeira é muitas vezes associada à construção [62]. Contudo, aprende-se desde cedo que a madeira é um mau condutor térmico devido à constituição e organização do tecido xilemático existente na madeira. A quantidade elevada de celulose é um elemento responsável por a madeira ser caracterizada como um mau condutor térmico. Além disso a estrutura do xilema permite o aprisionamento de inúmeras massas de ar no seu interior, funcionando como um conjunto isolante.

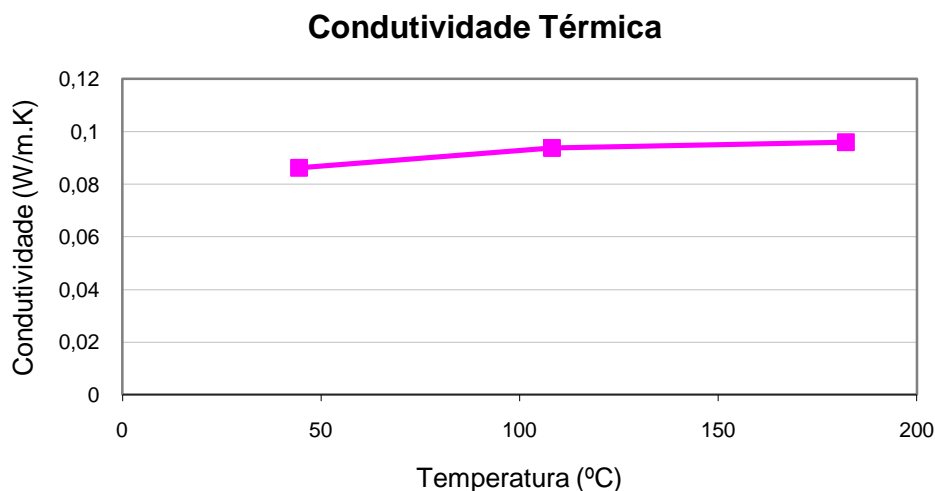
A condutividade térmica da madeira é afectada por uma série de factores básicos: densidade, teor de humidade, teor de extractáveis, direcção de grãos, irregularidades estruturais tais como nós, o ângulo de fibrilas e a temperatura. A condutividade térmica aumenta à medida que a densidade, o teor de humidade, temperatura ou teor de extractáveis aumenta na madeira [62].

Os nossos valores para a condutividade térmica são apresentados na Tabela 18.

**Tabela 18:** Condutividade térmica para o provete de engço de baixa densidade ( $d=0,3$ ).

T (°C)	K (W/m·K) Provete 1	T (°C)	K (W/m·K) Provete 2	Condutividade Média (W/m·K)
48,9	0,101	44,5	0,086	0,094
108,4	0,110	108,2	0,094	0,102
187,6	0,097	182,2	0,096	0,097

Recorrendo a uma representação gráfica (Figura 18) para uma melhor visualização da condutividade térmica, podemos observar que a condutividade se mantém constante à medida que se aumenta a temperatura demonstrando assim as propriedades se mantêm constantes. Esta é uma das características dos materiais usados no isolamento térmico.



**Figura 18:** Condutividade térmica para o provete de engação de baixa densidade ( $d=0,3$ )

Através de dados recolhidos na literatura [62] podemos verificar que para madeiras folhosas como por exemplo o carvalho, a condutividade térmica apresenta valores de 0,14-0,15 W/m·K, a bétula tem valores entre 0,15 e 0,16 W/m·K, por outro lado, para madeiras resinosas como o pinho os valores são um pouco inferiores, apresentando assim melhor qualidade em termos de condutividade térmica. Para o pinho os valores estão entre 0,09-0,14 W/m·K

A cortiça é sobretudo um material utilizado no isolamento térmico pois a sua condutividade térmica é de 0,045 W/m·K [63], um valor relativamente inferior ao nosso engação, no entanto a condutividade do engação continua nos limites exigidos para a utilização no isolamento térmico [64].

Podemos assim afirmar que os aglomerados de fibras de engação são bons para o isolamento térmico.

## **Capítulo IV – Conclusão**

Este trabalho permitiu retirar algumas conclusões acerca da composição química de pasta fibrosa termomecânica do engaço de uva bem como da sua aplicação em biocompósitos.

Quanto à sua composição química revelou-nos que o componente polimérico maioritário é a celulose (33,4%), seguindo-se os taninos (21,2%), e os extractáveis em água quente (17,4%). Este valor de extractáveis é um pouco superior quando comparado com valores encontrados para madeiras e plantas anuais como o caso do kenaf e pode ser explicado pelo elevado teor de taninos e de substâncias pécicas. O valor de lenhina (15,5%) e de hemiceluloses (13,9%) encontra-se dentro dos valores descritos na literatura sobre engaço de uva. O teor de proteínas foi de 11,7%. O teor de cinzas (3,0%) por sua vez, é relativamente baixo quando comparados com os dados recolhidos na literatura (~7%) e pode ser explicado pela remoção parcial de compostos inorgânicos durante o tratamento térmico e refinação.

Os provetes com pasta fibrosa de engaço quando comparados com provetes com pasta fibrosa de pinho de densidade média (0,7 g/dm<sup>3</sup>) apresentam melhores propriedades mecânicas como a resistência à flexão e elasticidade bem como a resistência à humidade.

Quanto aos provetes realizados com resina de fenol-formaldeído era de esperar que apresentassem melhores resultados em termos de resistência à flexão e elasticidade mas devido a uma má distribuição da resina e a falhas experimentais o resultado não foi o esperado.

O aumento da densidade do provete com o aumento do teor de resina utilizada, faz com que as propriedades mecânicas e a resistência à humidade melhorem significativamente.

Com este estudo realizado aos provetes com pasta fibrosa de engaço podemos afirmar que os aglomerados que apresentam melhores resultados relativamente às propriedades de resistência à flexão e módulo de elasticidade são os aglomerados com uma densidade de 0,7-0,9 g/cm<sup>3</sup> e com 10% de resina UF. Densidades acima também apresentam uma boa resistência à



flexão mas a variação dos valores já não são significativa. Por outro lado os provetes com uma densidade de  $0,7 \text{ g/cm}^3$  e com a percentagem de resina inferior a 6% evidenciaram resultados que os torna inadequados tanto para a construção quanto para serem usados como revestimento.

Relativamente à resistência à humidade, os provetes com pasta fibrosa de pinho são menos resistentes à humidade comparativamente aos provetes com pasta fibrosa de engaço. Este facto explica-se porque o grau e cristalinidade do pinho (66%) é menor que o do engaço (75%), este tem maior teor de hemiceluloses e menor teor de compostos aromáticos (lenhina e taninos).

Ao comparar os provetes preparados com resina UF com os provetes preparados com resina FF, os melhores resultados em termos de resistência à humidade são dos provetes com resina FF, contrariando os resultados obtidos para a resistência à flexão e elasticidade.

Para os provetes com a mesma quantidade de resina (10% m/m da resina UF) e com o aumento da densidade de biocompósito, há um aumento da expansão linear mas uma diminuição da percentagem de humificação. No entanto para o provete com a densidade mais alta ( $1 \text{ g/cm}^3$ ) os resultados são diferentes. Tanto a expansão linear como a humificação diminuíram. Para este provete a resistência à humidade foi mais baixo, isto porque apenas neste aumentamos o tempo no processo de prensagem em 30 segundos, assim sendo, através deste resultado uma condição que melhora a qualidade dos biocompósitos será o aumento do tempo de prensagem.

Quando a quantidade de resina no biocompósito aumenta isso provoca um aumento da resistência a humidade. Assim, para uma densidade de  $0,7 \text{ g/cm}^3$  e com 4% de resina UF os valores de resistência à humidade são muito elevados.

Os biocompósitos de engaço de uva de baixa densidade ( $d=0,3 \text{ g/cm}^3$ ) são bons isolantes térmicos. O valor de condutividade térmica mantém-se constante à medida que a temperatura aumenta e o seu valor encontra-se dentro dos parâmetros estabelecidos para as madeiras e materiais de isolamento térmico.

A preparação de biocompósito com base nas fibras de engaço de uva pode ser melhorado em trabalhos futuros, nomeadamente:

- 1) Preparação de matéria fibrosa com maior qualidade de refinação;
- 2) Melhoria na distribuição da resina (tornar mais uniforme para a obtenção de melhores resultados);
- 3) Realização de uma optimização do processo de prensagem;
- 4) Utilização de adesivos alternativos com base de produtos naturais não tóxicos (lenhinas modificadas e taninos entre outros).

## Bibliografia

1. Prozil, S.O., *Caracterização Química do Engaço da Uva e Possíveis Aplicações*, in *Departamento de Química*, **2008**, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro
2. Bustamante, M.A., et al., *Agrochemical characterisation of the solid by-products and residues from the winery and distillery industry*. Waste Management, **2008**. 28(2): p. 372-380.
3. Salvador, J.A., *Os autores dos grandes vinhos portugueses: Edições Alfrontamento*.
4. Instituto da Vinha e do Vinho, I.P., *A Produção de Vinho em Portugal*. [Consultado em Outubro de 2009]
5. Ruggieri, L., et al., *Recovery of organic wastes in the Spanish wine industry. Technical, economic and environmental analyses of the composting process*. Journal of Cleaner Production, **2009**. 17(9): p. 830-838.
6. Silva, L.M.L.R., *Caracterização dos subprodutos da vinificação in Spectrum*.
7. Francisco, P.S., *Uva*. Available from: <http://www.colegiosaofrancisco.com.br/alfa/uva/uva.php>. [Consultado em Outubro de 2009]
8. Nestlé Good Food Good Life; Available from: <http://www.nestle.pt/bemestar/presentation/nutricao/Alimentos.aspx?id=142>. [Consultado em Outubro de 2009]
9. Ribeiro, E.A.R., *Contaminação Toxicológica de Resíduos Vitivinícolas - Ocratoxina A*, in *Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto*, **Agosto 2007**, Tese de Mestrado em Engenharia dos Materiais, Universidade do Porto.
10. Mendes, J.A.S., *Estudo sobre a composição química e possíveis aplicações do folhelho de uva*, in *Departamento de Química*, **2008**, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro.
11. Silva, J.M.R., *Composição da Uva, do Mosto e do Vinho*, in *100º Curso Intensivo de Vinificação 2006*, in *Instituto Superior de Agronomia*, Universidade Técnica de Lisboa.

12. Spigno, G., Pizzorno, T., and Faveri, D.M., *Cellulose and hemicelluloses recovery from grape stalks*. Bioresource Technology, **2008**. 99(10): p. 4329-4337.
13. Garcia-Perez, J.V., et al., *Drying kinetics of grape stalk*, in *Diffusion in Solids and Liquids - MASS DIFFUSION*, A. Ochsner and J. Gracio, Editors. **2006**. p. 225-230.
14. Bertran, E., et al., *Composting winery waste: sludges and grape stalks*. Bioresource Technology, **2004**. 95(2): p. 203-208.
15. Bustamante, M.A., et al., *Evolution of the pathogen content during co-composting of winery and distillery wastes*. Bioresource Technology, **2008**. 99(15): p. 7299-7306.
16. Haug, R.T., *The practical handbook of compost engineering*, **1993**, L. Publishers,
17. Bustamante, M.A., et al., *Short-term carbon and nitrogen mineralisation in soil amended with winery and distillery organic wastes*. Bioresource Technology, **2007**. 98(17): p. 3269-3277.
18. Klock, U., et al., *Química da Madeira*, in *Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal*, **2005**, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
19. Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., and Wagenknecht, W., *Comprehensive Cellulose Chemistry: Fundamentals and Analytical Methods*. **1998**, Vol. I
20. Rowell, R.M., *Handbook of wood chemistry and wood composites*. **2005**
21. Neto, C.P., Evtuguin, D., Pinto, P., Silvestre, A., Freire, C., *Química da madeira de Eucalyptus Globulus: Especificidades e impacto nos processos de cozimento e de branqueamento*, in *CICECO e Departamento de Química*, Universidade de Aveiro.
22. Biermann, C.J., *Wood and Fiber Fundamentals in Handbook of Pulping and Papermaking*, **1996**, Academic Press, San Diego. Cap. 2, p.33.
23. Saha, B.C., *Hemicellulose bioconversion*. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, **2003**, 30(5): p. 279-291.
24. Neto, C.P., *Material de suporte de aulas da disciplina de Química de Materiais Agro-Florestais*, in **Ano lectivo 2008/2009**, Universidade de Aveiro.

25. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, *CELULOSE E PAPEL-Tecnologia de fabricação da pasta celulósica*. Vol.I (2ª edição), **1988**:São Paulo.
26. Gurgel, L.V.A., *Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb(II), Cd(II), Cr(VI) e Cu(II)*, in *Instituto de Ciências Exactas e Biológicas*, **2007**, Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil.
27. Farinassi, R.M., et al., *The adhesive effect on the properties of particleboards made from sugar cane bagasse generated in the distiller*. **2009**, Vol. 32, Nº 2, Revista de Ciências Agrárias.
28. Singh, M. and Kumar, V., *Preparation and Characterization of Melamine-Formaldehyde-Polyvinylpyrrolidone Polymer Resin for Better Industrial Uses over Melamine Resins*. Journal of Applied Polymer Science, **2009**. 114(3): p. 1870-1878.
29. Makki, M.S.I., Sobahi, T.R., and Abdelaal, M.Y., *Utilization of Urea- and Melamine-Formaldehyde Resin Wastes as Reinforcing Materials*. International Journal of Polymeric Materials, **2009**. 58(12): p. 647-653.
30. Youngquist, J.A., *Wood handbook: wood as an engineering material*, in *Wood-based Composites and Panel Products*. **1999**, Department of Agriculture: United States.Chapter 10, pp. 224-254
31. Pizzi, A., *Advanced wood adhesives technology*. **1994** ed. Marcel Dekker
32. Cruz, M.M.S., *Estudo da molhabilidade da madeira de pinho pela resina ureia-formaldeído*, in **2006**, Universidade Técnica de Lisboa:Lisboa.
33. Liu, Y.Q., et al., *Synthesis of urea-formaldehyde resin by melt condensation polymerization*. Journal of Polymer Research, **2008**. 15(6): p. 501-505.
34. Moubarik, A., et al., *Cornstarch and tannin in phenol-formaldehyde resins for plywood production*. Industrial Crops and Products, **2009**. 30(2): p. 188-193.
35. Razera, D.L., *Estudo sobre as interações entre as variáveis do processo de produção de painéis aglomerados e produtos moldados de madeira*, in *Engenharia Florestal, Sector de Ciências Agrárias*, **2006**, Universidade Federal do Paraná:Curitiba.

36. Mori, F.A., et al., *Análise cinética da cura de adesivos de taninos das cascas de três espécies de Eucalyptus por calorimetria diferencial exploratória*. Revista Árvore, **2002**, vol.26, nº4.
37. Pereira, J.C., *Curso de projecto estrutural com materiais compostos*, in *Departamento de Engenharia Mecânica, Agosto de 2003*, Universidade Federal de Santa Catarina:Florianópolis.
38. Fowler, P.A., Hughes, J. M., Elias, R. M., *Biocomposites from crop fibres and resins*, in **2007**, BioComposites Centre, University of Wales, Bangor.
39. Evtuyugin, D.V., *Material de suporte de aulas da disciplina de Tecnologia de Materiais Agro-Florestais*, in **Ano Lectivo 2008/2009**, Universidade de Aveiro
40. Silva, R., Haraguchi, S.K., Muniz, E.C., and Rubira, A.F., *Aplicação de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos*, in *Departamento de Química. 2009*, Universidade Estadual de Maringá Vol. 32, pp. 661-671 Química Nova
41. Instituto da Vinha e do Vinho; Available from: <http://www.ivv.min-agricultura.pt>. [Consultado em Outubro de 2009]
42. Pizzi, A., *Wood adhesives: chemistry and technology*. **1989** vol. 2
43. Pizzi, A., Mittal, K.L., *Handbook of adhesive technology*. **2003**, Revised and Expanded, Second Edition
44. CoOL - Foundation of the American Institute for Conservation, *Synthetic Resins*. Available from: <http://www.cool.conserva-tion-us.org/don/dt/dt3422.html>. [Consultado em Novembro de 2009]
45. Jones, R.M., *Mechanics of composite materials*. **1999** Second Edition
46. Miralles, N., et al., *Grape stalks waste as low cost biosorbents: An alternative for metal removal from aqueous solutions*. Solvent Extraction and Ion Exchange, **2008**. 26(3): p. 261-270.
47. Hon, D.N.-S. and Shiraishi, N., *Wood and Cellulosic Chemistry*. **2001** Second edition, revised and expanded.
48. Sjöström, E., *Wood Chemistry, Fundamentals and Applications*, Academic Press Inc. **1993**: London
49. Hassan, E.B., M. Kim, and H. Wan, *Phenol-Formaldehyde-Type Resins Made from Phenol-Liquefied Wood for the Bonding of Particleboard*. Journal of Applied Polymer Science, **2009**. 112(3): p. 1436-1443.

50. Belgacem, M.N. and Gandini, A., *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Elsevier. **2008**, London
51. Neto, C.P., et al., *Chemical composition and structural features of the macromolecular components of Hibiscus cannabinus grown in Portugal*. Industrial Crops and Products, **1996**. 5(3): p. 189-196.
52. Pinheiro, M.F.C.A., *Compósitos avançados reforçados com fibras naturais para construção*, in *Departamento de Engenharia Mecânica*, **2008**, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro.
53. Gaspar, F., et al., *Fabrico de estruturas lameladas-coladas com madeira de pinho bravo tratada em autoclave*, in *5º Congresso Florestal Nacional*, **Maio 2005**, Instituto Politécnico de Viseu.
54. Winandy, J.E. and R.M. Rowell, *Handbook of Wood chemistry and wood composites*, in *Chemistry of Wood Strength*. **2005**.Cap. 11
55. Tita, S.P.S., Paiva, J.M.F. and Frollini, E., *Resistência ao Impacto e Outras Propriedades de Compósitos Lignocelulósicos: Matrizes Termofixas Fenólicas Reforçadas com Fibras de Bagaço de Cana-de-açúcar*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, **2002**. Vol. 12, nº4: p. 228-239.
56. Pizzi, A. and Scharfetter, H., *Adhesives and techniques open new possibilities for the wood processing-industry. Part 1: Experience with tannin based adhesives in Holz Als Roh-Und Werkstoff*, **1981**. 39(3): p. 85-89.
57. Hilig, É., Haselein, C.R., Santini, E.J., *Propriedades mecânicas de chapas aglomeradas estruturais fabricadas com madeira de Pinus, Eucalipto e Acácia-Negra*. Ciência Florestal, Santa Maria, **2002**. 12(1): p.59-70.
58. Iwakiri, S., et al., *Produção de painéis aglomerados de alta densificação com uso de resina melamina-ureia-formaldeído*. Cerne, Lavras, **2005**. 11(4): p. 323-328.
59. Brás, I.P.L., *Utilização de casca de pinheiro como adsorvente para remoção de pentaclorofenol de águas contaminadas*, in *Faculdade de Engenharia* **2005**, Grau de Doutor, Universidade do Porto.
60. Goncalves, F.G., Lelis, R.C.C., and Oliveira, J.T.D., *Influence of the composition of tannin-urea-formaldehyde resins in the physical and*

- mechanicals properties of particleboard*. Revista Árvore, **2008**. 32(4): p.715-722.
61. Lee, S., Shupe, T.F. and Hse, C.Y., *Mechanical and physical properties of agro-based fiberboard*. Holz Als Roh-Und Werkstoff, **2006**. 64(1): p.74-79.
62. Simpson, W. and TenWolde, A., *Wood Handbook: Wood as an Engineering Material*, in *Physical Properties and Moisture Relations of Wood*. **1999**, Department of Agriculture, United States. Cap. 3, p. 51-75
63. Matias, L., et al., *Declared value for the thermal conductivity coefficient of insulation corkboard*. Wood Science and Technology, **1997**. 31(5): p.355-365.
64. TenWolde, A., McNatt, J.D., Krahn, L., *Thermal Properties of Wood and Wood Panel Products for Use in Buildings*, in **1988**, Oak Ridge National Laboratory, United States Department of Agriculture Forest Service.
65. Gil, L., *A cortiça como material de construção (Manual Técnico)*, ed. APCOR – Associação Portuguesa de Cortiça, Portugal.
66. Mateus, T.J., *Bases para o dimensionamento de estruturas de madeira*, *Memória n.º 179, LNEC, Lisboa*, **1961**.



## ANEXOS

### A) Determinação das densidades rigorosas de cada provete

**Tabela 19:** Determinação da densidade correcta de cada placa (100×100×4mm)

	Densidade (g/cm <sup>3</sup> ) Placa 1	Densidade (g/cm <sup>3</sup> ) Placa 2
<b>Densidade Baixa (0.3)</b>		
- 10% Resina UF	0,34	0,33
<b>Densidade Média (0.7)</b>		
- 10% Resina UF	0,62	0,63
- 8% Resina UF	0,69 (engação)	0,62 (pinho)
- 6% Resina UF	0,65	0,64
- 4% Resina UF	0,62	0,61
<b>Densidade Alta (0.9)</b>		
- 10% Resina UF	0,83	0,86
<b>Densidade Alta (0.9)</b>		
- 9% Resina UF	0,90	0,86
- 9% Resina FF	0,86	0,89
- 9% Taninos	0,76	0,79
<b>Densidade Alta (1.0)</b>		
- 10% Resina UF	1,09	1,08

**Tabela 20:** Densidades rigorosas de cada placa de 100×50×4mm (aproximadamente).

	Densidade (g/cm <sup>3</sup> ) Placa 1	Densidade (g/cm <sup>3</sup> ) Placa 2
<b>Densidade Baixa (0.3)</b>		
- 10% Resina UF		
A	0,36	0,33
<b>Densidade Média (0.7)</b>		
- 10% Resina UF		
A	0,69	0,63
B	0,64	0,68
- 8% Resina UF		
A	0,75 (engaço)	0,61 (pinho)
B	0,62 (engaço)	0,62 (pinho)
- 6% Resina UF		
A	0,66	0,59
B	0,64	0,69
- 4% Resina UF		
A	0,66	0,57
B	0,59	0,66
<b>Densidade Alta (0.9)</b>		
- 10% Resina UF		
A	0,86	0,89
B	0,84	0,86
<b>Densidade Alta (0.9)</b>		
- 9% Resina UF		
A	0,91	0,83
B	0,89	0,83
- 9% Resina FF		
A	0,85	0,84
B	0,86	0,86
- 9% Taninos		
A	0,70	0,80
B	0,78	0,72
<b>Densidade Alta (1.0)</b>		
- 10% Resina UF		
A		1,08
B		1,06

## B) Determinação da resistência à flexão e do módulo de elasticidade

**Tabela 21:** Resultados obtidos de resistência à flexão (Fm) e de módulo de elasticidade (EM) para os provetes com pasta fibrosa de engaçó e de pinho com dimensões 100x50x4mm.

Força Aplicada (Kg/min)	Ref. do provete			Carga de rotura "F <sub>máx</sub> " (Newton)	Fm (N/mm2)	Média do Valor Fm (N/mm2)	Em (N/mm2)	Média do Valor EM (N/mm2)
	D	% Resina	Placa					
2,0	0,3	10% UF	2	8,5	1,5	1,5	42,6	42,6
	0,7	4% UF	1A	11,9	1,9	1,9	73,6	75,8
			1B	13,4	2,0		88,3	
			2A	13,4	1,9		65,3	
		6% UF	1A	21,4	3,2	2,4	146,2	106,8
			1B	13,0	2,0		82,8	
			2A	13,1	2,0		91,5	
		8% UF	Pinho A	25,0	1,2 <sup>*1</sup>	2,3	191,0 <sup>*1</sup>	120,0
			Pinho B	16,8	2,3		120,0	
			Engaçó A	26,2	4,1	4,116	269,5	269,5
			Engaçó B	11,7	1,8 <sup>*1</sup>		44,1 <sup>*1</sup>	
		10% UF	1A	17,1	2,7	2,5	101,9	96,9
			1B	12,8	2,1		69,9	
			2A	18,4	2,7		118,9	
	0,9	9% Taninos	1A	10,0	1,5	1,5	59,9	66,1
			1B	11,7	1,6		72,4	
			2A	6,6	0,9		33,2	
5,0	0,9	9% UF	1A	56,4	9,0	9,9	630,4	641,7
			1B	57,0	8,7		668,3	
			2A	88,2	12,0		626,2	
7,0	0,9	9% FF	1A	53,3	7,6	8,6	502,1	527,3
			1B	68,9	10,6		590,4	
			2A	53,2	7,7		489,3	
		10% UF	1A	104,3	15,3	14,0	884,3	794,7
			1B	107,3	15,6		801,7	
			2A	70,3	10,9		698,1	
9,99	1,0	10% UF	2A	105,5	15,9	14,3	1198,7	1118,6
9,0			2B	90,7	12,8		1038,4	

<sup>\*1</sup>Valores retirados uma vez que eram muito discrepantes.

## C) Determinação da resistência à humidade

**Tabela 22:** Resultados obtidos para a humedificação ( $\Delta W$ ) dos provetes com pasta fibrosa de engaço e de pinho com dimensões de 50x50x4mm.

	%Resina	massa proвете inicial (g)	massa proвете final (g)	$\Delta W$ (%)	Valor médio de $\Delta W$ (%)
<b>D=0,3</b>	10% UF	3,019	8,276	174,111	171,8
		3,043	8,201	169,548	
<b>D=0,7</b>	4% UF	6,301	14,326	127,355	137,1
		5,905	14,527	146,009	
		5,895	14,020	137,819	
	6% UF	6,041	14,629	142,151	129,0
		6,157	12,993	111,040	
		5,654	13,223	133,892	
	8% UF	6,517	13,372	105,194	131,0 <sup>*1</sup>
		4,878	12,526	156,760	
		5,496	17,837	224,520	254,3 <sup>*2</sup>
		5,914	22,717	284,106	
	10% UF	6,324	12,788	102,212	128,3
		6,259	15,164	142,274	
		6,253	15,031	140,380	
<b>D=0,9</b>	10% UF	8,850	15,889	79,529	78,0
		7,565	14,767	95,195	
		8,902	14,166	59,136	
	9% UF	8,588	14,130	64,535	70,7
		8,296	14,099	69,945	
		8,171	14,515	77,649	
	9% FF	7,921	12,973	63,792	68,4
		7,654	13,111	71,304	
		8,343	14,192	70,106	
<b>D=1</b>	10% UF	9,832	16,131	64,069	59,9
		10,810	16,769	55,126	
		10,608	17,029	60,523	

\*<sup>1</sup> Proвете composto por pasta fibrosa de Engaço

\*<sup>2</sup> Proвете composto por pasta fibrosa de Pinho

**Tabela 23:** Resultados obtidos para a expansão linear ( $\Delta L$ ) dos provetes com pasta fibrosa de engaçó e de pinho com dimensões de 50x50x4mm.

	%Resina	Espessura Sem H <sub>2</sub> O	Espessura Com H <sub>2</sub> O	ΔL (%)	Valor médio da ΔL (%)		
D=0,3	10% UF	3,828 3,779	4,068 4,163	6,270 10,161	8,2		
D=0,7	4% UF	3,858 3,904 3,754	5,753 6,052 5,658	49,119 55,020 50,719	51,6		
		6% UF	4,014 3,960 3,970	5,740 5,118 5,517	43,000 29,242 38,967	37,1	
			8% UF	3,744 3,974 3,888 4,075	5,504 5,238 7,703 9,586	47,009 31,807 98,122 135,239	39,4* <sup>1</sup>  116,7* <sup>2</sup>
	10% UF			3,672 4,067 3,817	4,959 5,505 5,771	35,049 35,358 51,192	40,5
		10% UF	4,062 3,956 3,823	6,029 5,820 4,880	48,424 47,118 27,648	41,1	
	9% UF		3,903 3,897 3,912	5,227 5,330 5,585	33,923 36,772 42,766	37,8	
			9% FF	4,000 3,920 4,167	4,971 4,753 5,096	24,275 21,250 22,294	22,6
				10% UF	4,044 3,977 4,177	5,732 5,474 5,839	41,741 37,641 39,789

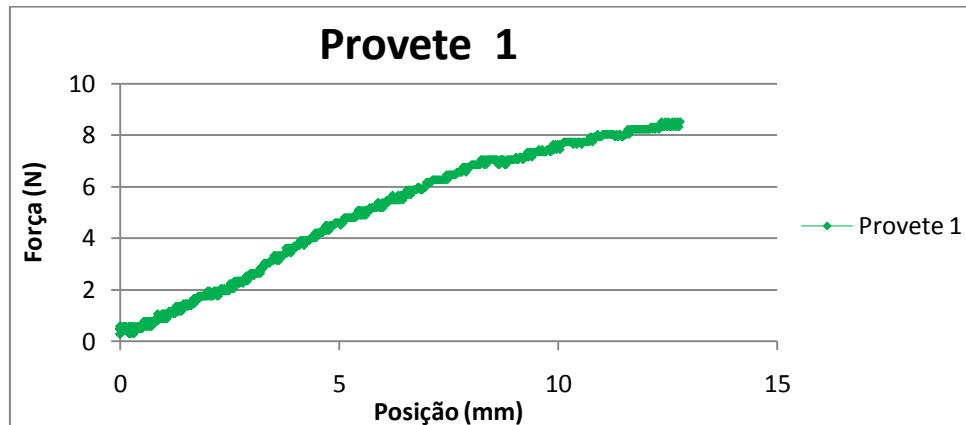
<sup>\*1</sup> Provede composto por pasta fibrosa de Engaçó

<sup>\*2</sup> Provede composto por pasta fibrosa de Pinho

## D) Gráficos do módulo de elasticidade para vários provetes em estudo (Realizado no Instituto Politécnico de Viseu)

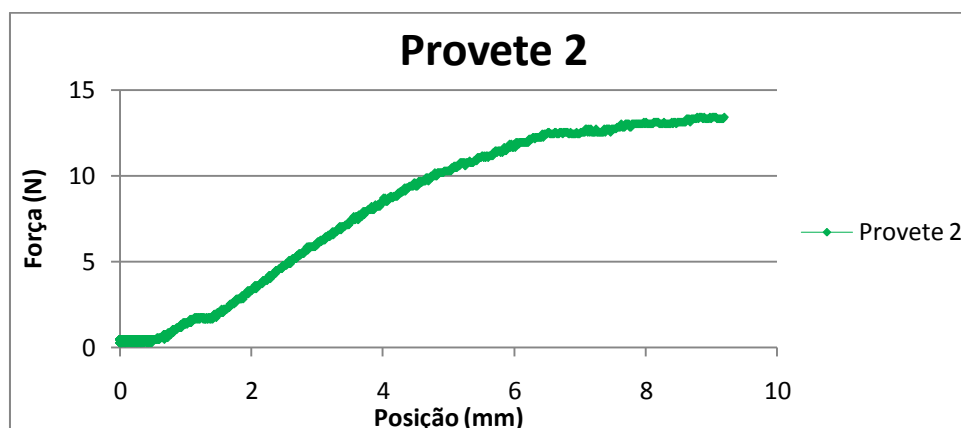
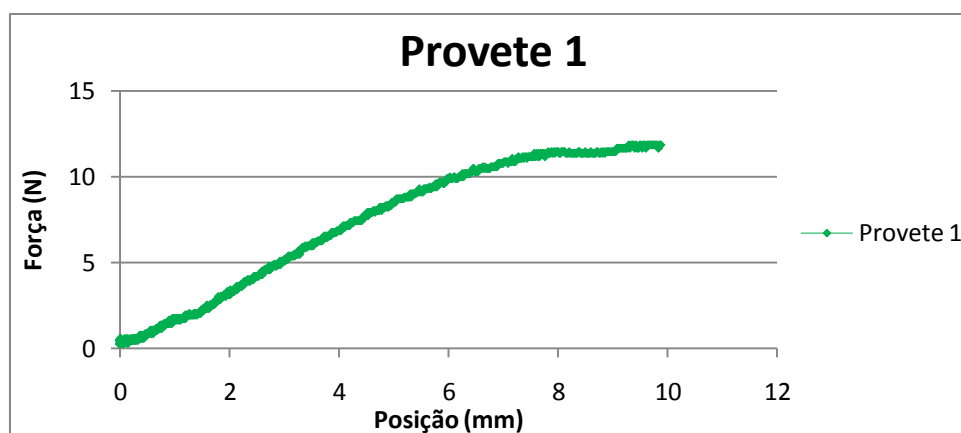
### ➤ D=0,3

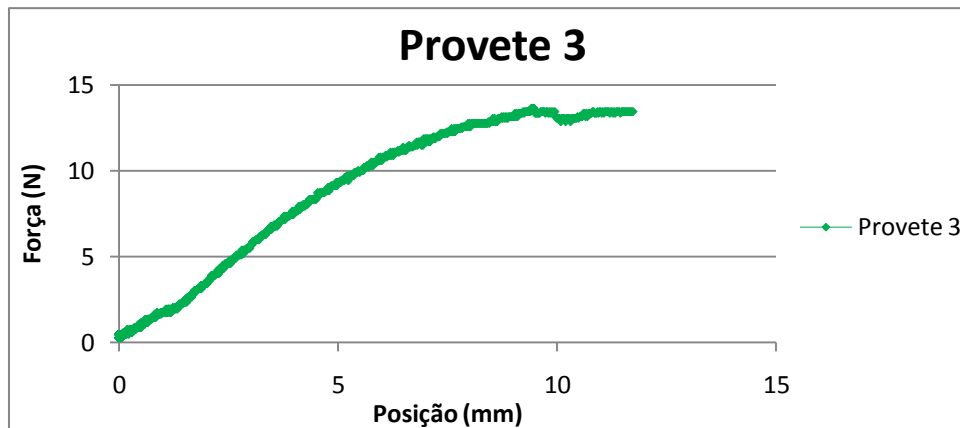
- 10% Resina UF



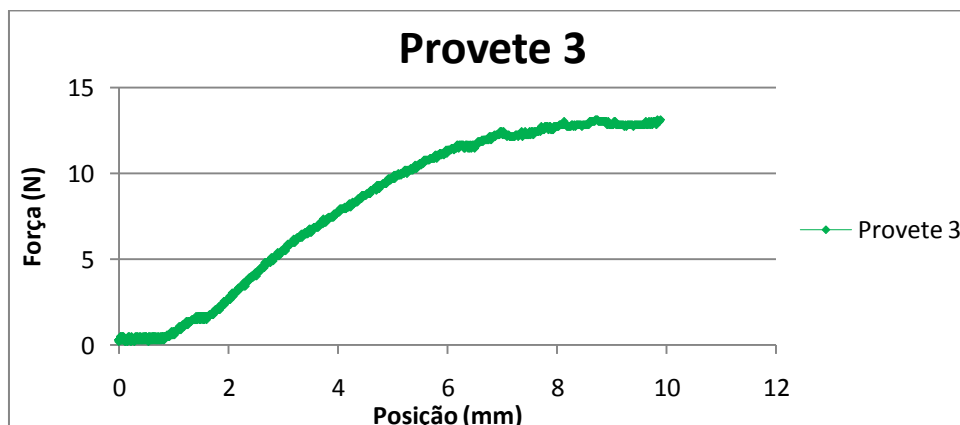
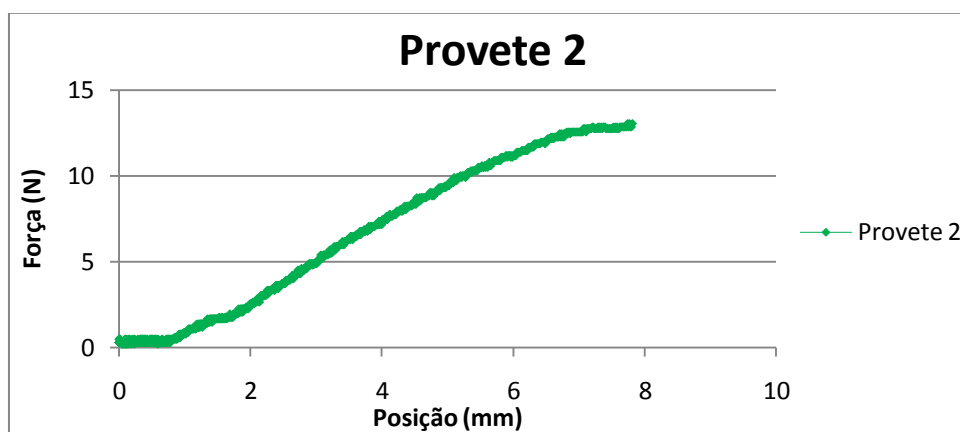
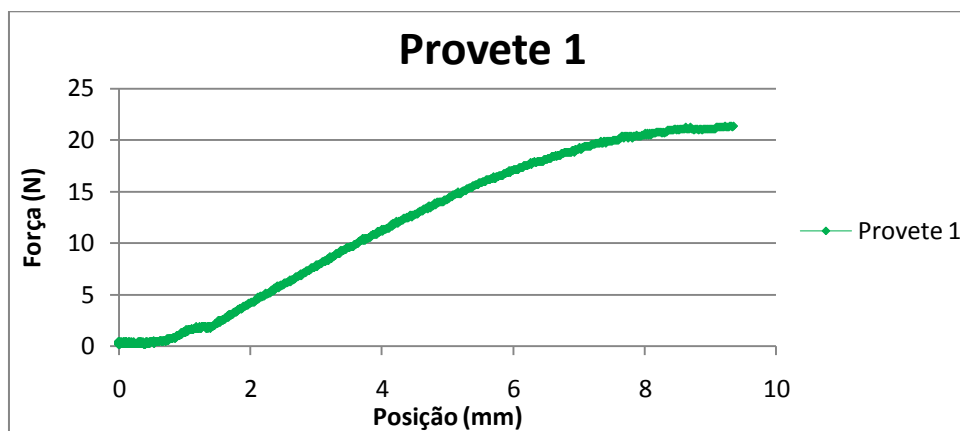
### ➤ D=0,7

- 4% Resina UF

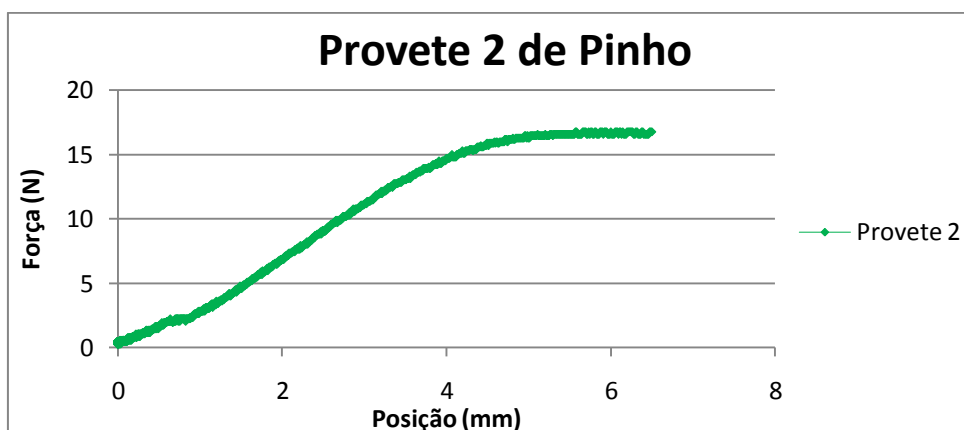
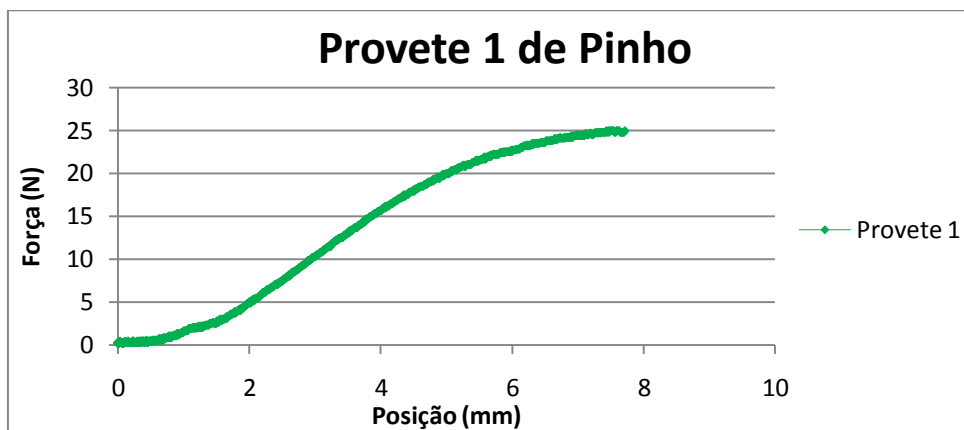
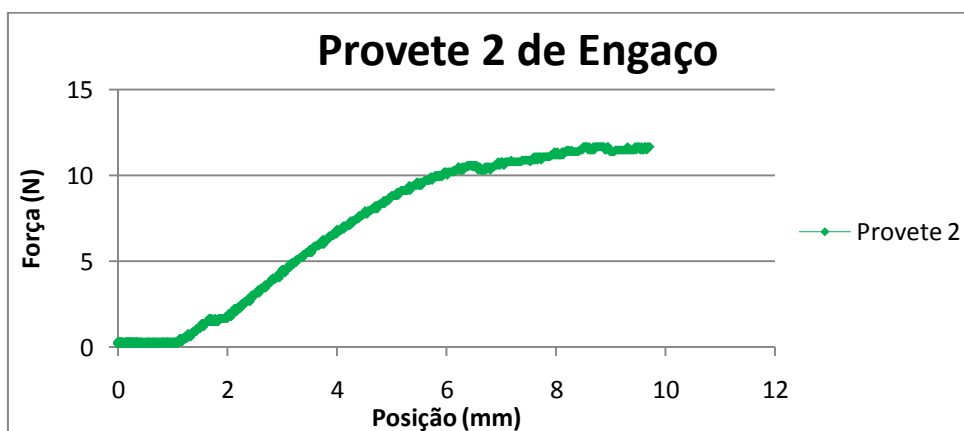
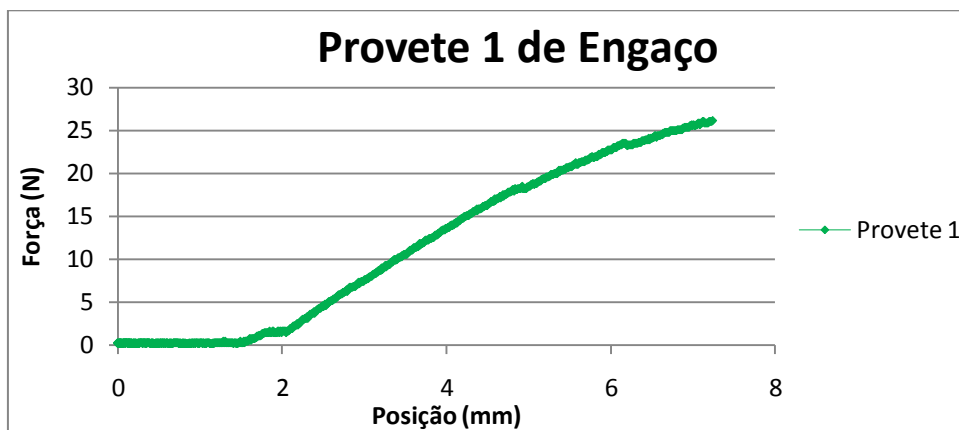




- 6% Resina UF

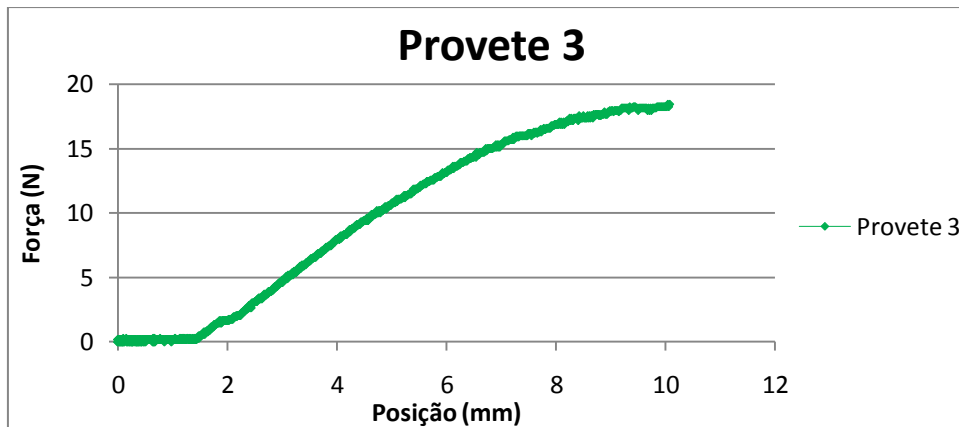
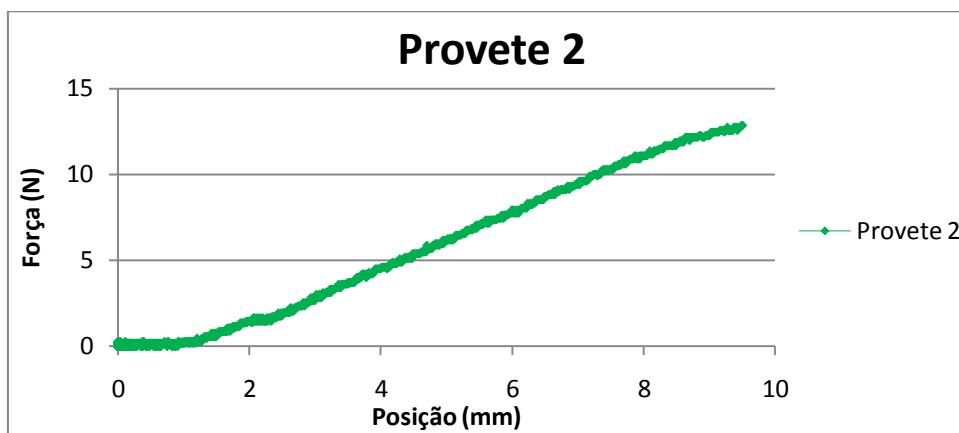
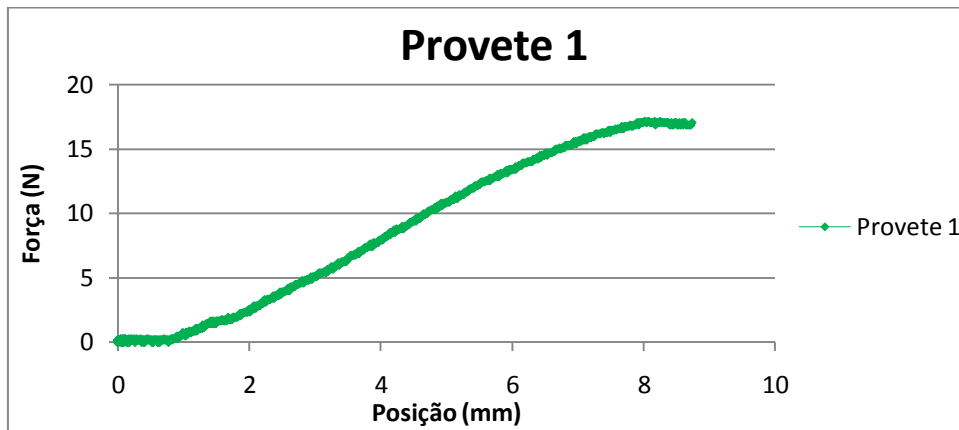


- 8% Resina UF



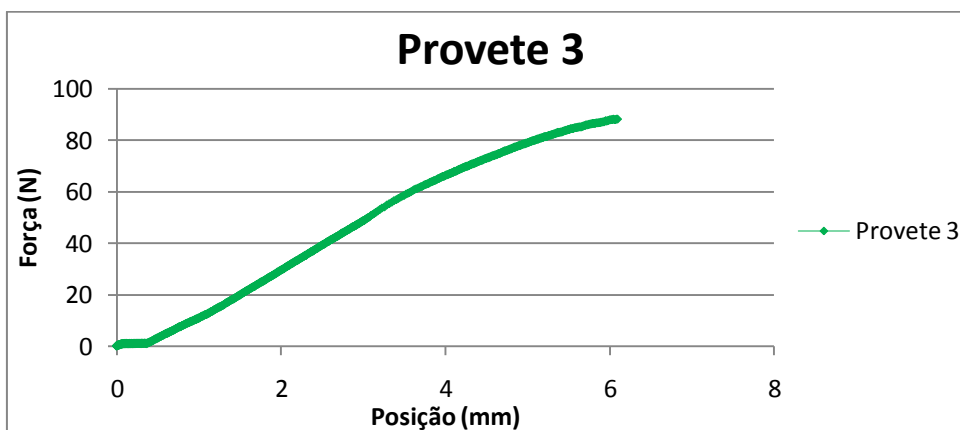
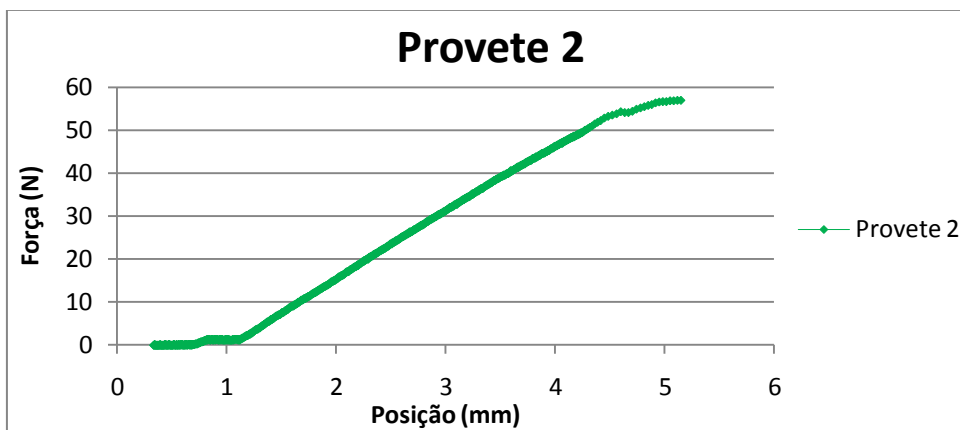
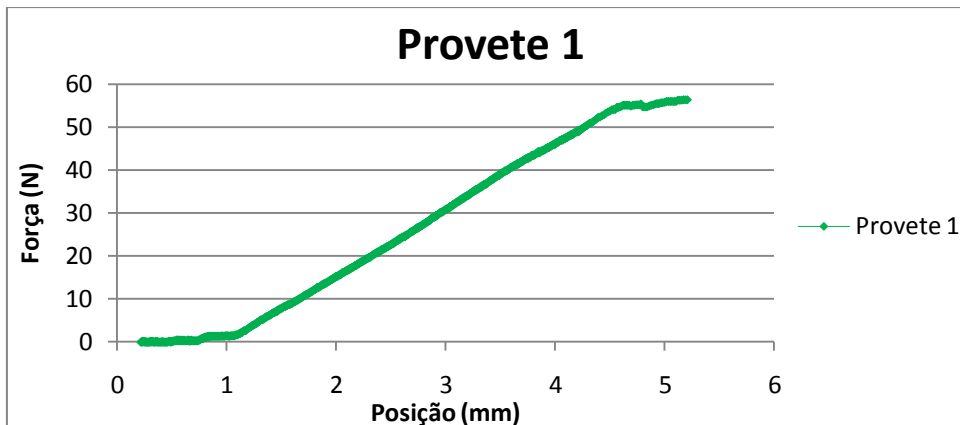


- 10%Resina UF

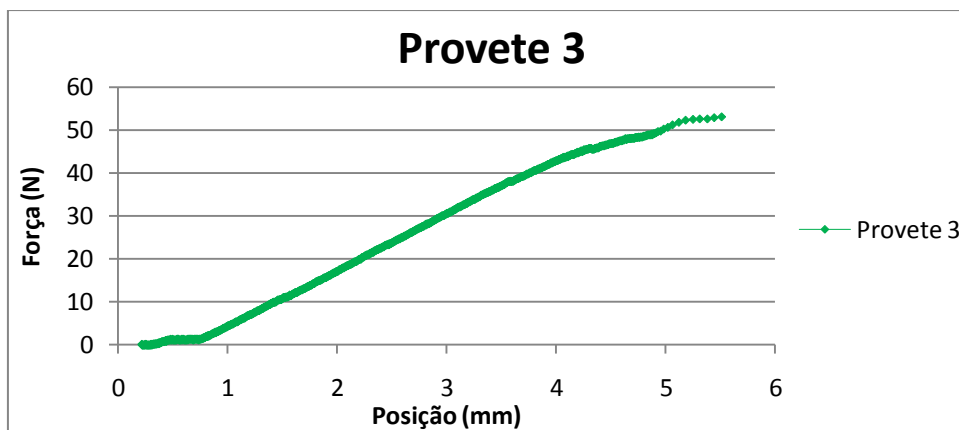
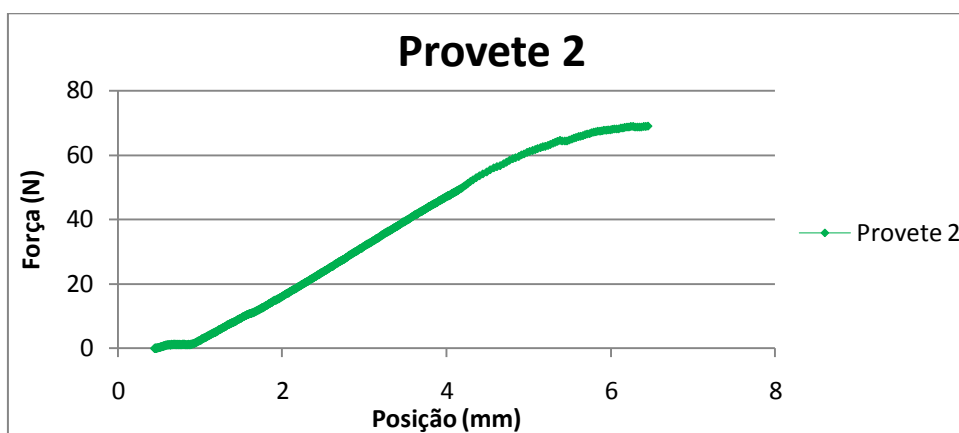
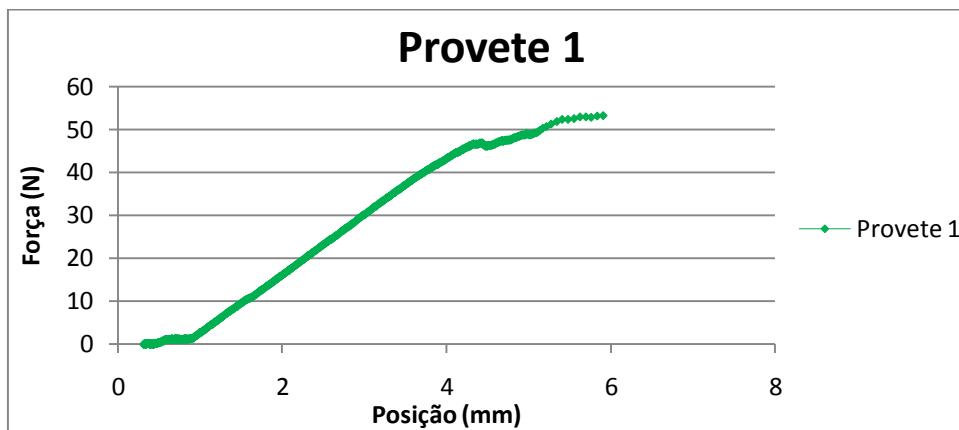


➤ **D=0,9**

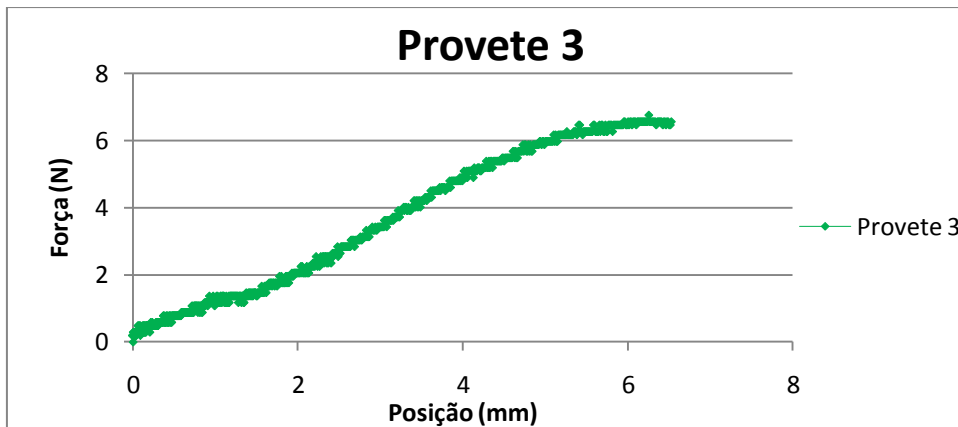
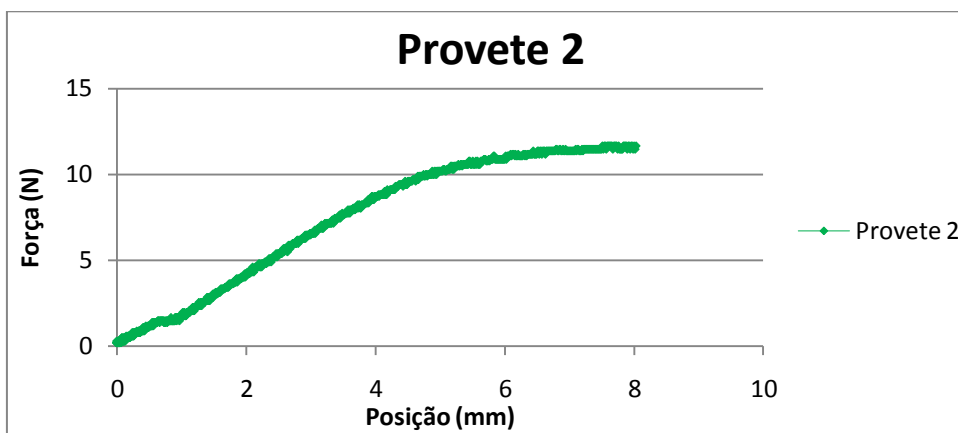
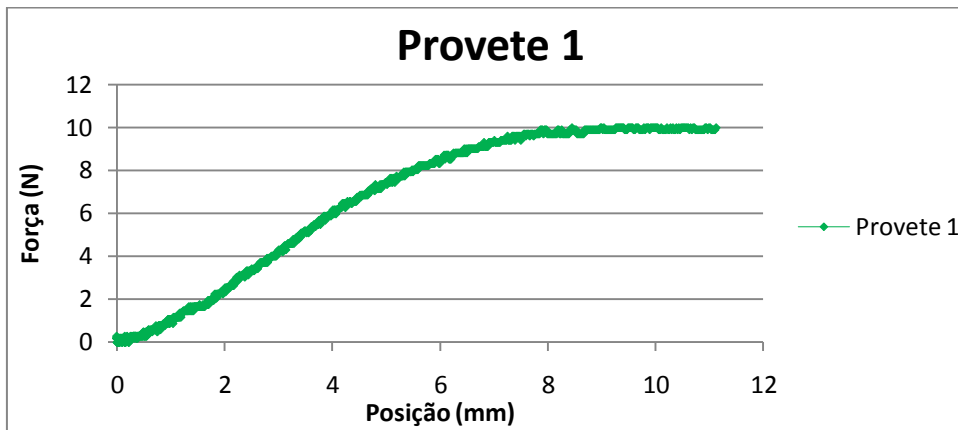
- 9% Resina UF



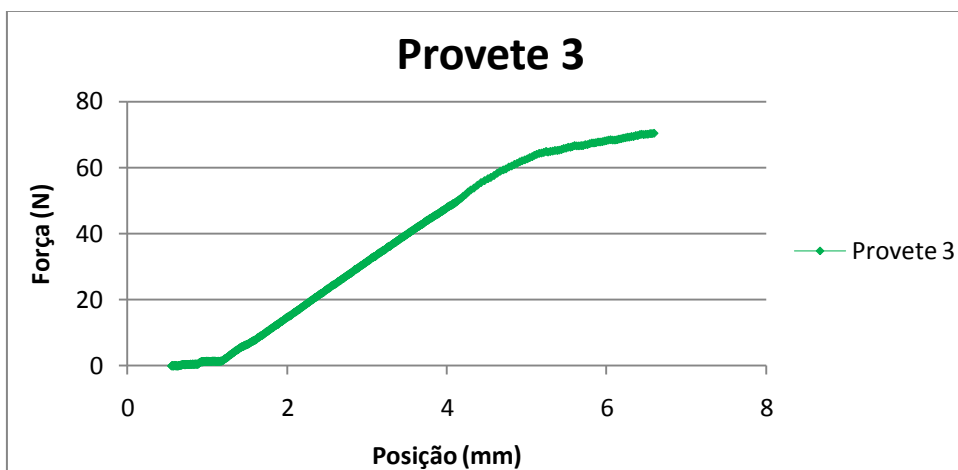
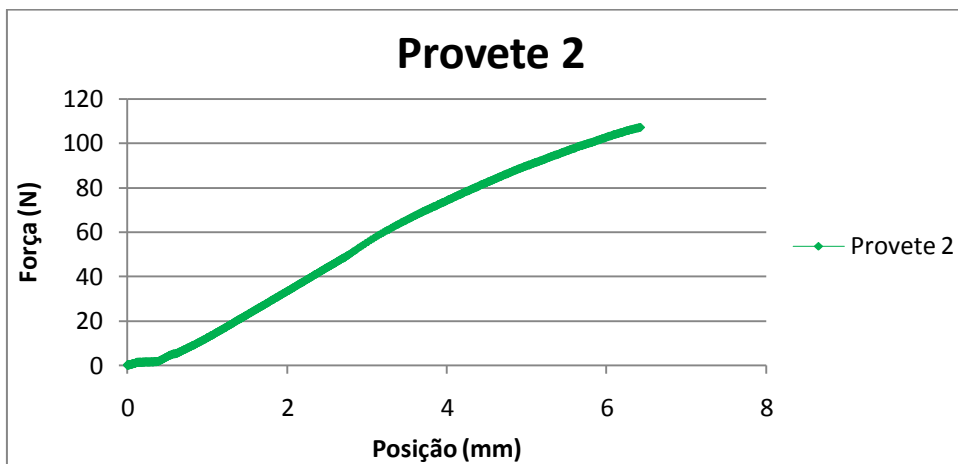
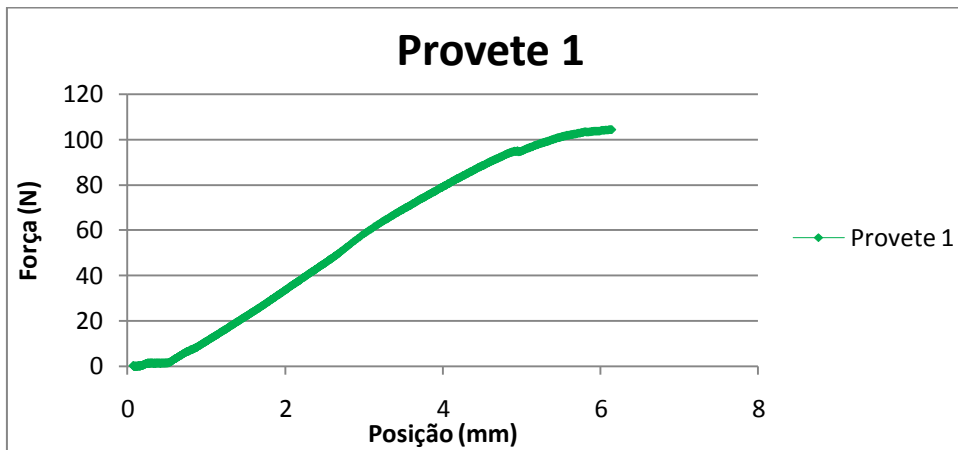
- 9% Resina FF



- **9% Taninos**



- 10% Resina UF



➤ **D=1**

- **10 % Resina UF**

